

Tema 3

HIDROCARBUROS

Hidrocarburos alifáticos

- *Alcanos:*
 - *Estructura y propiedades físicas.*
 - *Isomería estructural.*
 - *Conformaciones y configuraciones.*
 - *Síntesis y reacciones.*
- *Alquenos:*
 - *Estructuras e isomería.*
 - *El enlace π .*
 - *Reacciones de eliminación*
- *Alquinos*
 - *Propiedades físicas.*
 - *Obtención y reacción*
- *Aromáticos:*
 - *Aromaticidad*
 - *Estructuras y propiedades*
 - *Resonancia*
 - *Hiperconjugación*

Tema 3.

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos: Estructura y propiedades físicas.

Aquellos hidrocarburos en los cuales todos los enlaces carbono-carbono son enlaces simples se denominan *alcanos*.

Los *cicloalcanos* son alcanos en los cuales los átomos de carbono están unidos formando un anillo

Los alcanos tienen fórmula general C_nH_{2n+2} ; los cicloalcanos tienen dos átomos de hidrógeno menos y por lo tanto, tendrán la fórmula general C_nH_{2n}

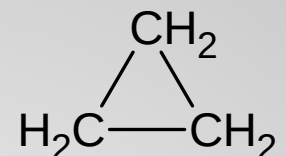
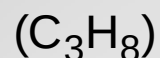
Hidrocarburos alifáticos

Alcanos: Estructura y propiedades físicas.

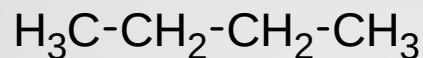
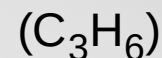
Ejemplos de varios alcanos y cicloalcanos:



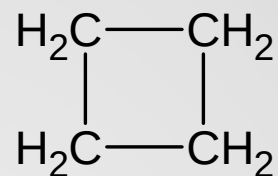
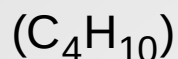
propane



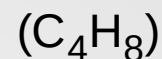
cyclopropane



butane



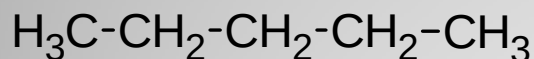
cyclobutane



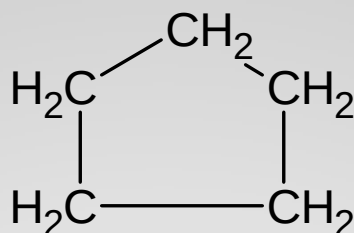
Hidrocarburos alifáticos

Alcanos: Estructura y propiedades físicas.

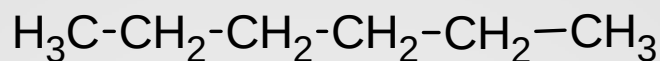
Ejemplos de varios alcanos y cicloalcanos:



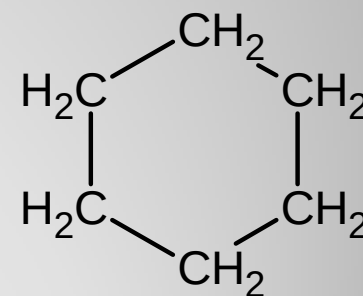
pentane
(C_5H_{12})



cyclopentane
(C_5H_{10})



hexane
(C_6H_{14})

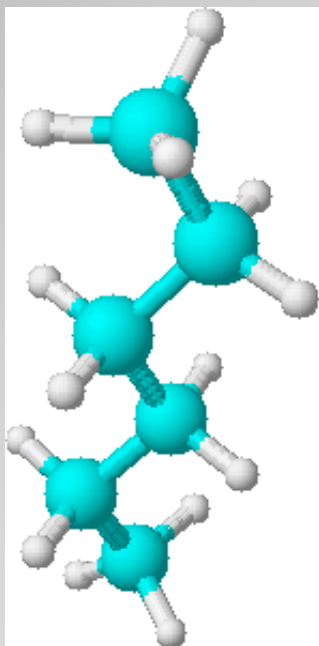


cyclohexane
(C_6H_{12})

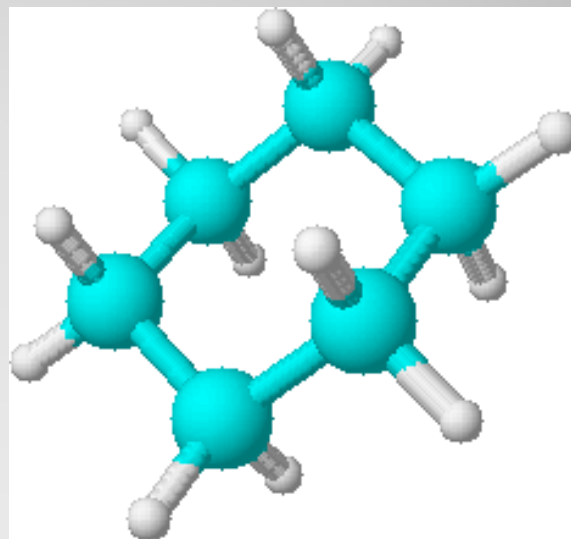
Hidrocarburos alifáticos

Alcanos: Estructura y propiedades físicas.

Ejemplos de varios alcanos y cicloalcanos:



Hexano



Ciclohexano

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Isomería

Se dice que los compuestos distintos cuya formula molecular es idéntica son *isoméricos*, y este fenómeno se llama *isomerismo* o *isomería*.

En los alcanos lineales se habla de isomería estructural o de posición, pero para los cicloalcanos se introduce un nuevo concepto de isomería el cual se denomina, isómeros geométricos.

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Isomería

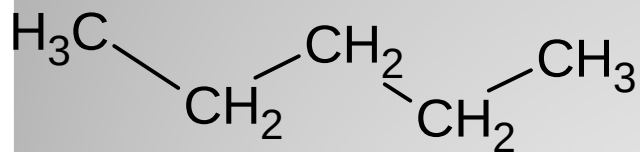
Los isómeros estructurales, tienen diferentes propiedades físicas, estas diferencias no son grandes, pero se encontrará que estos isómeros estructurales siempre tienen diferentes punto de fusión, punto de ebullición, densidad, índice de refracción, etc.

Un ejemplo de isómero se representa en las diferentes estructura del pentano C_5H_{12}

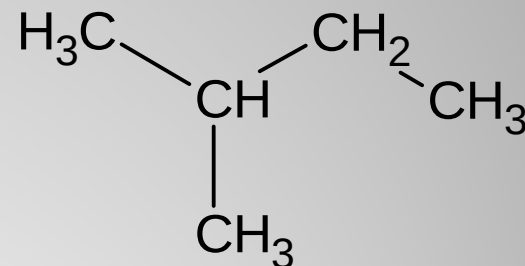
Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

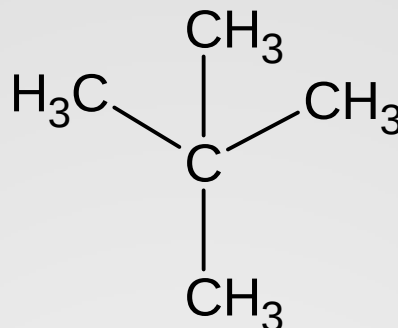
Isomería Estructural



pentane



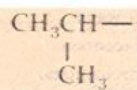
isopentane



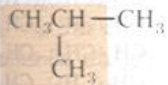
neopentane

TABLA 3.1 Constantes físicas de los isómeros del butano, pentano y hexano

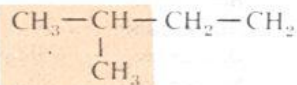
FORMULA MOLECULAR	FORMULA ESTRUCTURAL	pf °C	pe °C	DENSIDAD	INDICE DE REFRACCION n_D 20°C
C ₄ H ₁₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-138.3	-0.5	0.6012 ₄ ⁰	1.3543
C ₄ H ₁₀	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₃	-159	-12	0.603 ₄ ⁰	—
C ₅ H ₁₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-129.72	36	0.6262 ₄ ²⁰	1.3579
C ₅ H ₁₂	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	-160	27.9	0.6197 ₄ ²⁰	1.3537
C ₅ H ₁₂	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₃	-20	9.45	0.61350 ₄ ²⁰	1.3476
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-95	68	0.65937 ₄ ²⁰	1.3748
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	-153.67	60.3	0.6532 ₄ ²⁰	1.3714
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	-118	63.265	0.6643 ₄ ²⁰	1.3765
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₃	-128.8	58	0.6616 ₄ ²⁰	1.3750
C ₆ H ₁₄	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	-98	49.7	0.6492 ₄ ²⁰	1.3688



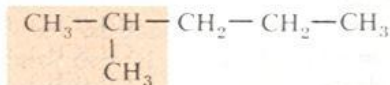
La estructura iso-



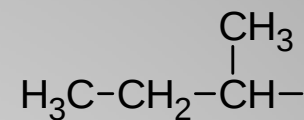
Isobutano



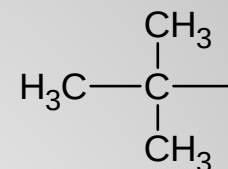
Isopentano



Isohexano



sec-butilo



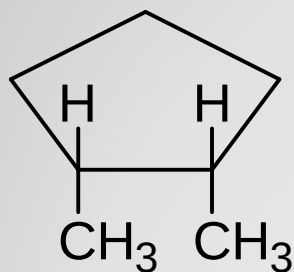
Tert-butilo (o t-butilo)

Hidrocarburos alifáticos

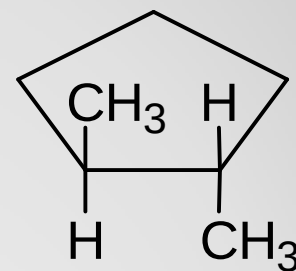
Alcanos:

Isomería

La presencia de dos sustituyentes en un anillo de un cicloalcano permite la posibilidad del isomerismo geométrico o *cis-tran*. Esto puede verse fácilmente al examinar los derivados del ciclopentano, ya que este anillo es planar.



cis-1,2-dimetilciclopentano



trans-1,2-dimetilciclopentano

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Isomería

Las propiedades físicas de los isómeros *cis-trans* son distintas; tienen diferentes puntos de fusión, punto de ebullición, etc.

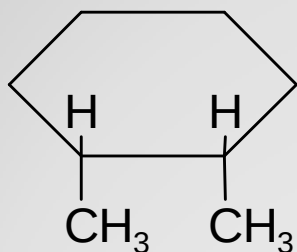
El anillo de ciclohexano no es planar, sin embargo, “un promedio en el tiempo” de las diversas conformaciones de silla que se interconvierten será planar y, al igual que con el ciclopentano, es conveniente utilizar el isomerismo *cis-trans* para los derivados del ciclohexano.

Hidrocarburos alifáticos

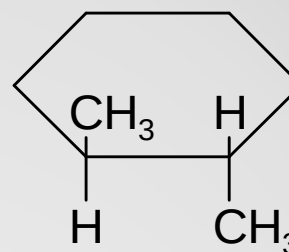
Alcanos:

Isomería

Aquí se muestran las representaciones planares de los isómeros del 1,2-, 1,3- y 1,4-dimetilciclohexano.



cis-1,2-dimethylcyclohexane

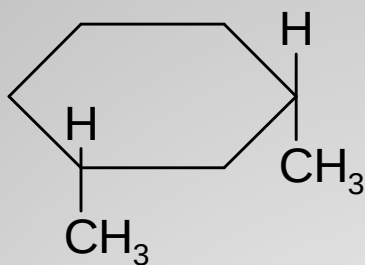


trans-1,2-dimethylcyclohexane

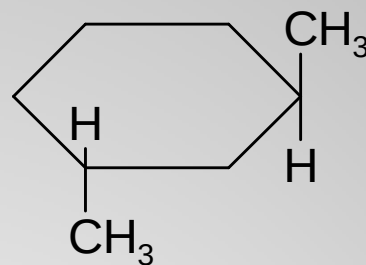
Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

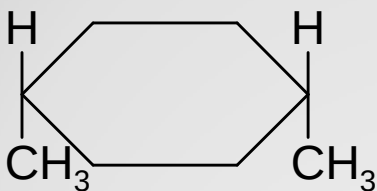
Isomería



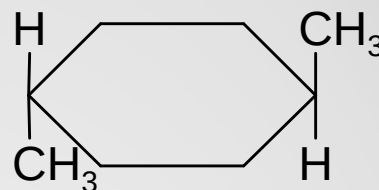
cis-1,3-dimethylcyclohexane



trans-1,3-dimethylcyclohexane



cis-1,4-dimethylcyclohexane



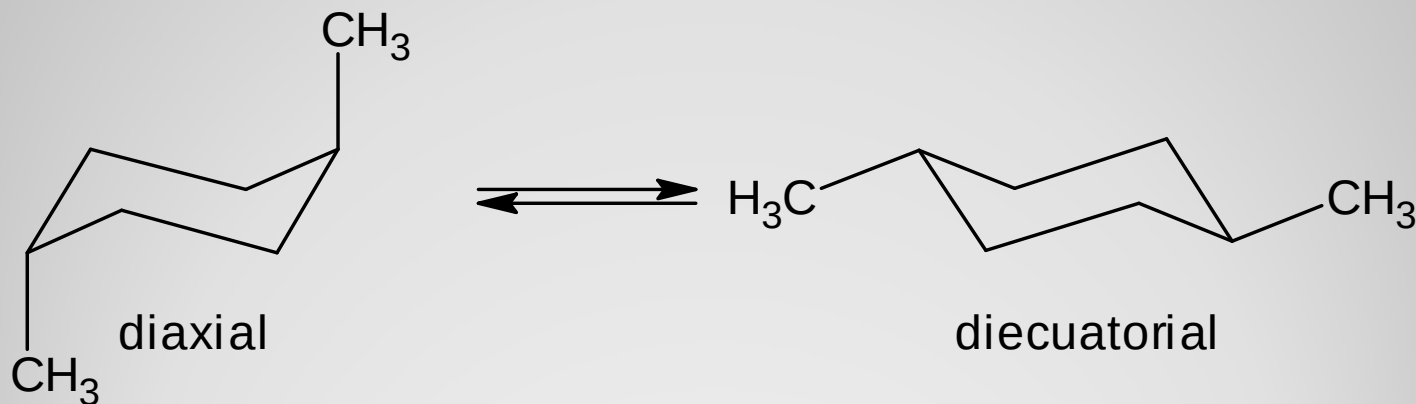
trans-1,4-dimethylcyclohexane

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Isomería

Si se considera las conformaciones reales de estos isómeros, las estructuras son algo más complejas

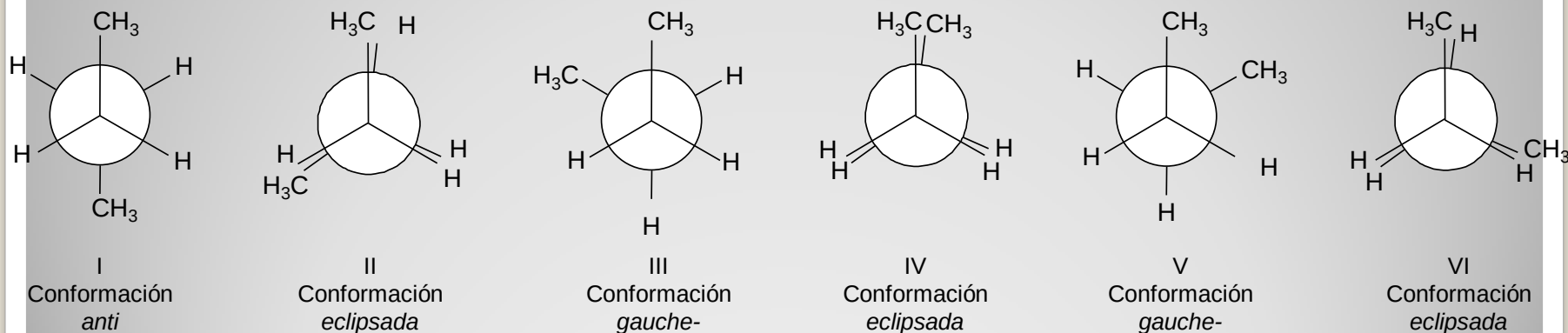


Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Conformaciones y configuraciones

El estudio de los cambio de energía que se presenta en una molécula cuando los grupos giran alrededor de los enlaces sencillos se conoce como *análisis de la conformación*.

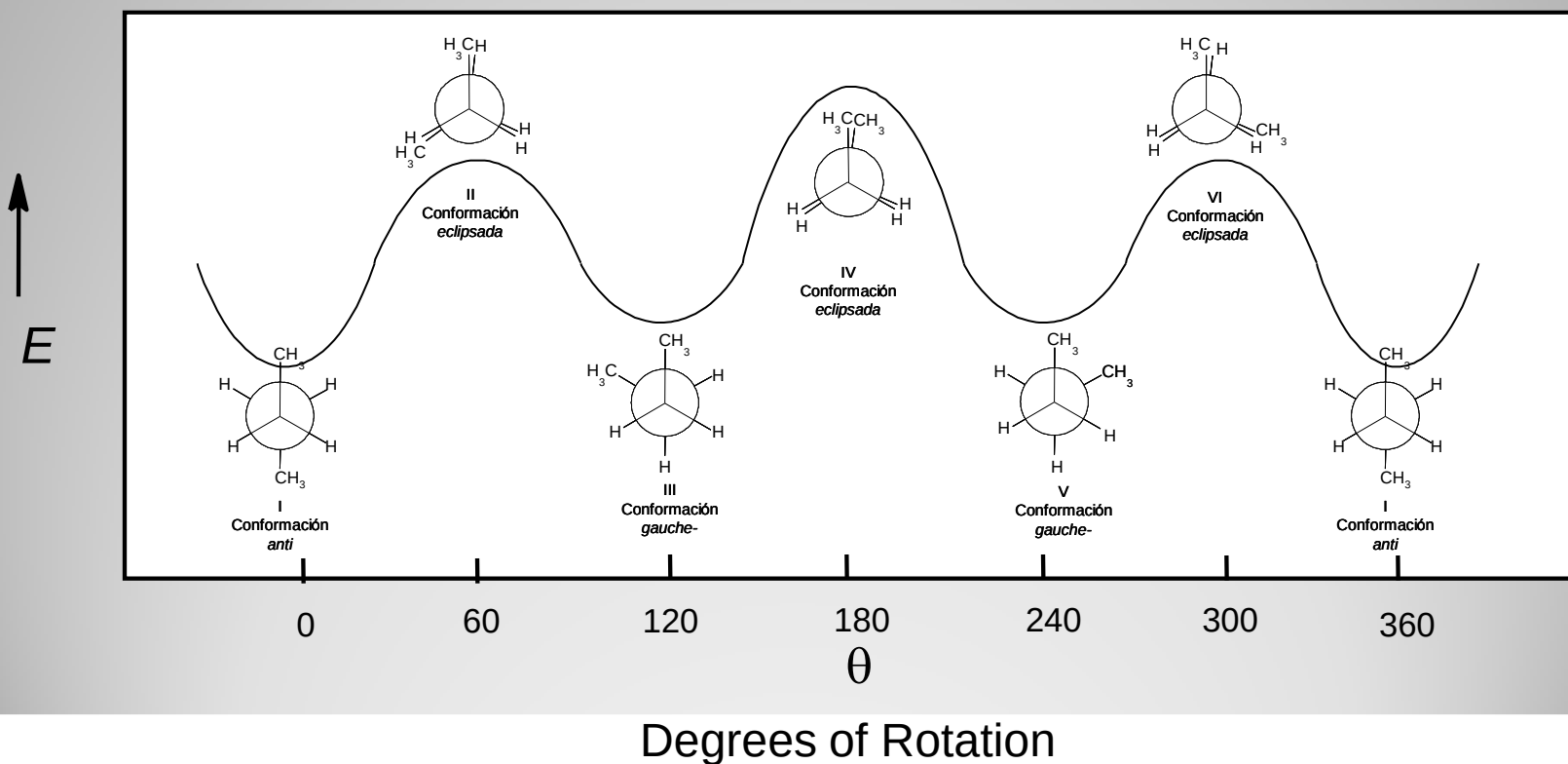


Proyecciones de Newman

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Conformaciones y configuraciones

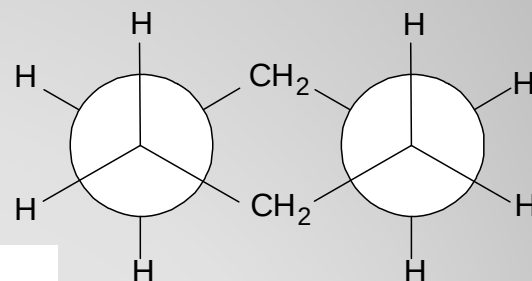
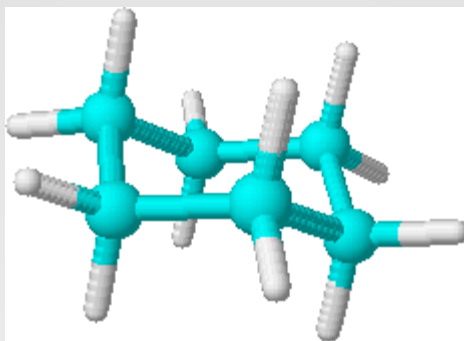
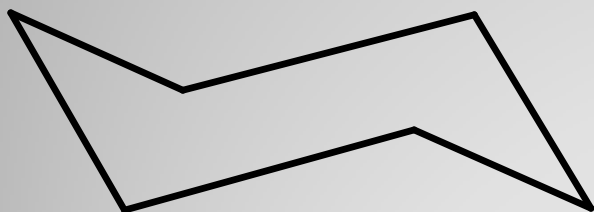


Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Conformaciones y configuraciones

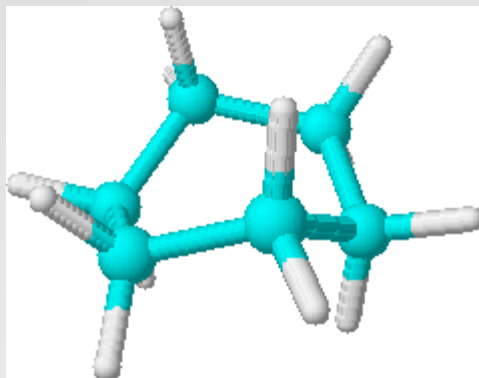
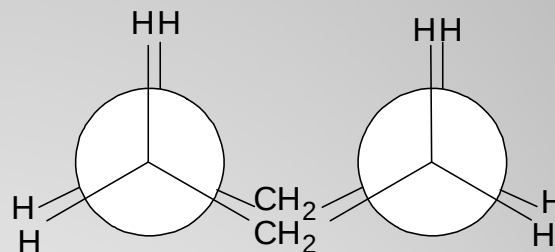
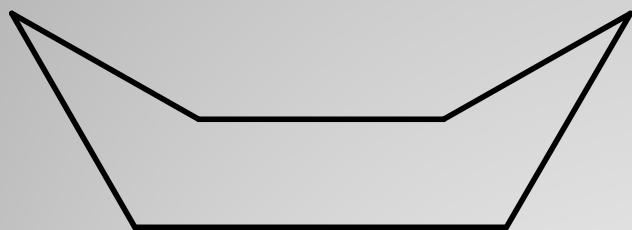
En los ciclos también se puede ver la conformación, y se pueden aplicar las proyecciones de Newman.



Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Conformaciones y configuraciones



Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Propiedades físicas

A temperatura ambiente (25 °C) y una atmósfera de presión, los cuatro primeros miembros de la serie homóloga de los alcanos normales son gases, los *n*-alcanos C₅ a C₁₇ (pentano a heptadecano) son líquidos y los *n*-alcanos con 18 y más átomos de carbono son sólidos.

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Propiedades físicas

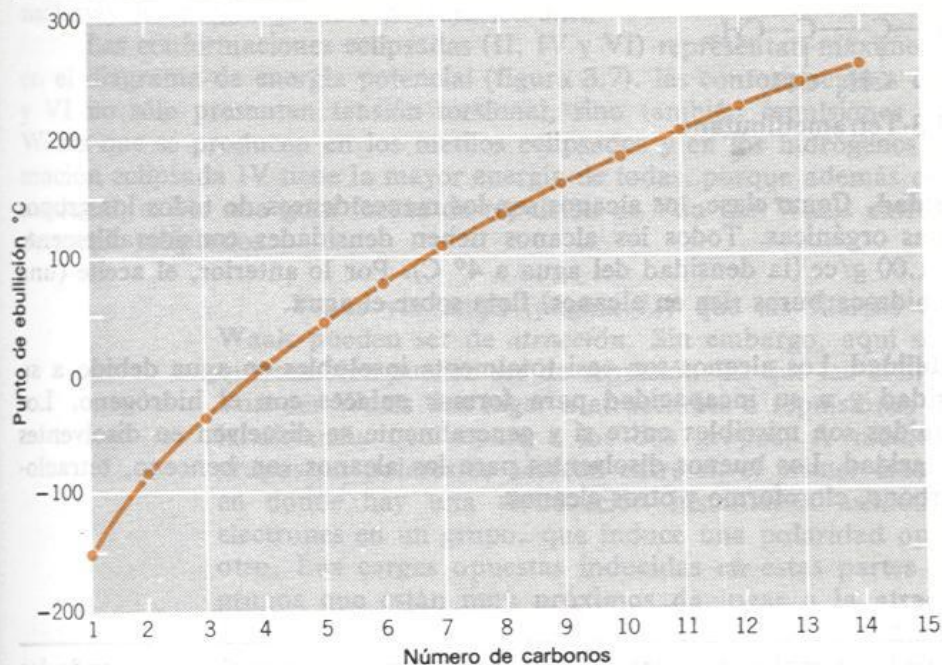
Punto de ebullición. Los puntos de ebullición de los n -alcanos muestran un aumento constante al aumentar el peso molecular. Sin embargo, la ramificación de la cadena del alcano, disminuye notablemente el punto de ebullición.

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Propiedades físicas

Figura 3.5 Puntos de ebullición de los n-alcenos.



Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

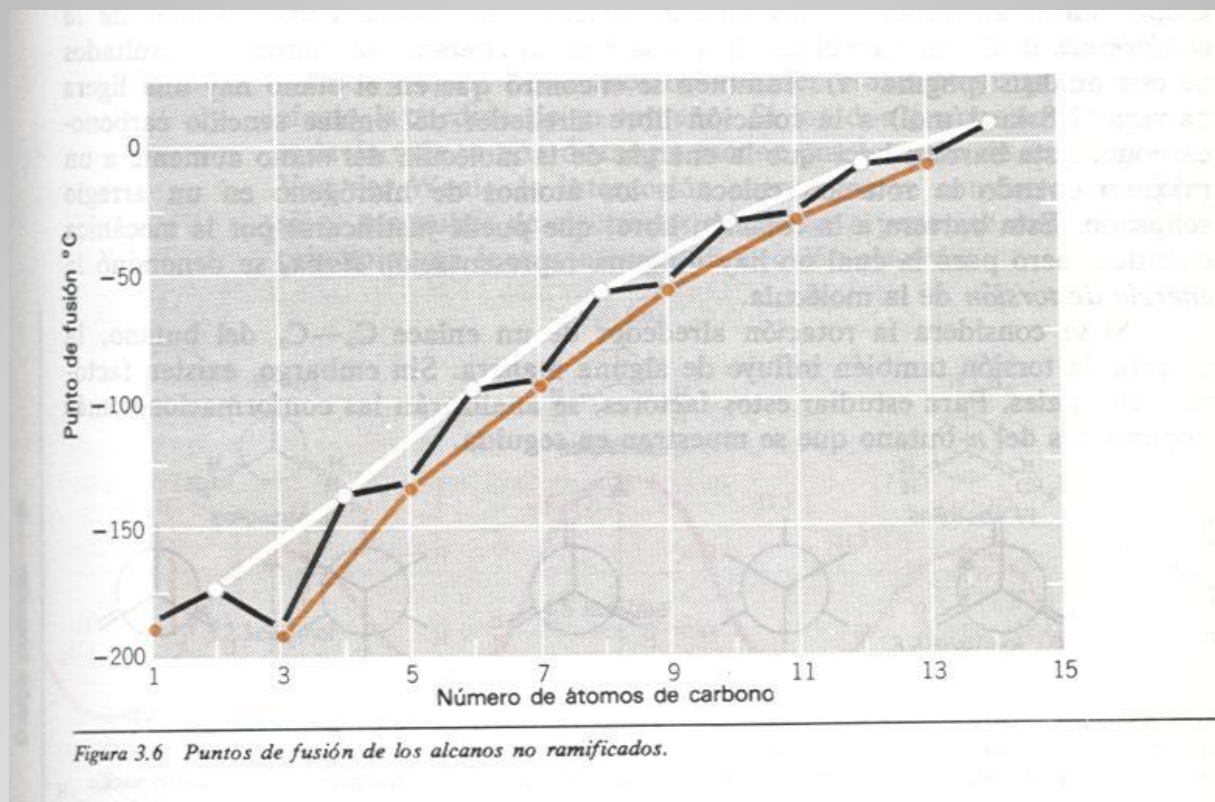
Propiedades físicas

Punto de fusión. Los alcanos no ramificados no muestran el mismo aumento ligero en puntos de fusión con un aumento en peso molecular que se presenta con sus puntos de ebullición. Hay una alteración a medida que se progresa de un alcano no ramificado con un número par de átomos de carbono al siguiente con un número impar de átomos de carbono.

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Propiedades físicas



Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Propiedades físicas

Los estudios de difracción de rayos X han revelado la causa de esta aparente anomalía. Los alcanos con números par de átomos de carbono se compactan en el estado cristalino. Como resultado de esto, las fuerzas de atracción entre las cadenas individuales son mayores, y por consecuencia, los puntos de fusión son mayores.

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Propiedades físicas

El efecto de la ramificación de la cadena sobre los puntos de fusión de los alcanos es más difícil de predecir. Sin embargo, generalmente la ramificación que produce estructuras altamente simétricas da como resultado puntos de fusión anormalmente altos.

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Propiedades físicas

Densidad. Como clase, los alcanos son los menos densos de todos los grupos de moléculas orgánicas. Todos tienen densidades considerablemente menores a 1,00 g/cc. Por lo anterior, el aceite flota sobre el agua.

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Propiedades físicas

Solubilidad. Los alcanos son casi totalmente insolubles en agua debido a su baja polaridad y a su incapacidad para formar enlaces con el hidrógeno. Los alcanos líquidos son miscibles entre sí y generalmente se disuelven en disolventes de baja polaridad. Los buenos disolventes para los alcanos son benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo y otros alcanos.

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Reacciones.

Las reacciones más importantes de los alcanos son la pirólisis, la combustión y la halogenación.

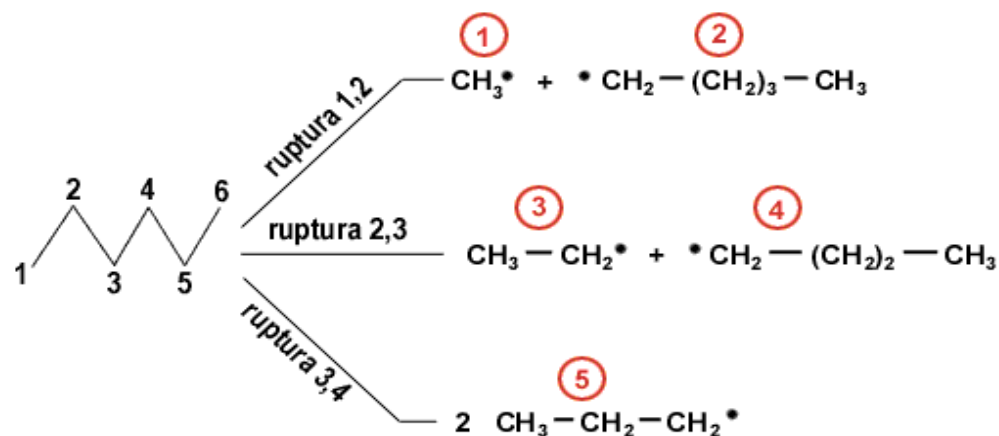
- Pirólisis. Se produce cuando se calientan alcanos a altas temperaturas en ausencia de Oxígeno. Se rompen enlaces C-C y C-H, formando radicales, que se combinan entre sí formando otros alcanos de mayor número de C.

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Reacciones.

•Pirólisis.



Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Reacciones.

- Combustión. Se produce cuando se calientan alcanos en presencia de oxígeno

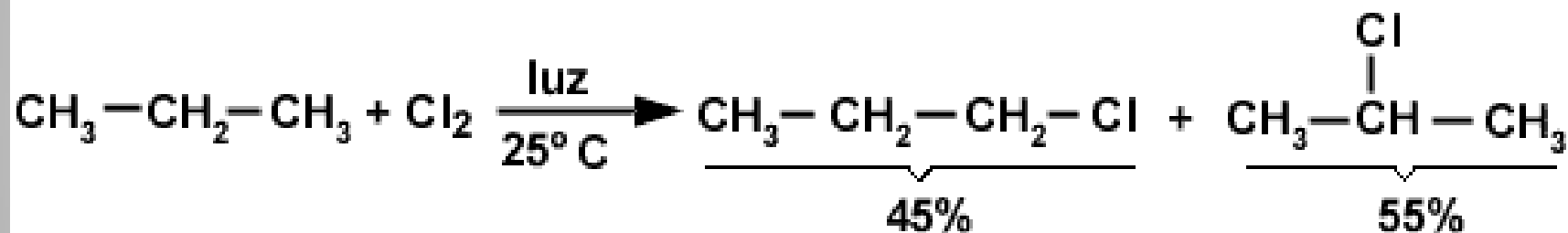


Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Reacciones.

- Halogenación. Consiste en la adición de un o más átomos de cloro sobre el carbono más sustituido del alcano.



Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Reacciones.

El Br es muy selectivo y con las condiciones adecuadas, prácticamente, se obtiene un sólo producto, que será aquel que resulte de la adición del Br al C más sustituido.

El flúor es muy poco selectivo y puede reaccionar violentamente, incluso explosionar, por lo que apenas se utiliza para la halogenación de alcanos.

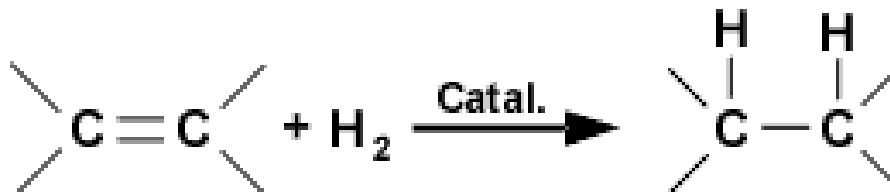
La halogenación de alcanos mediante el Yodo no se lleva a cabo.

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Síntesis.

El principal método para la obtención de alcanos es la *hidrogenación de alquenos*.



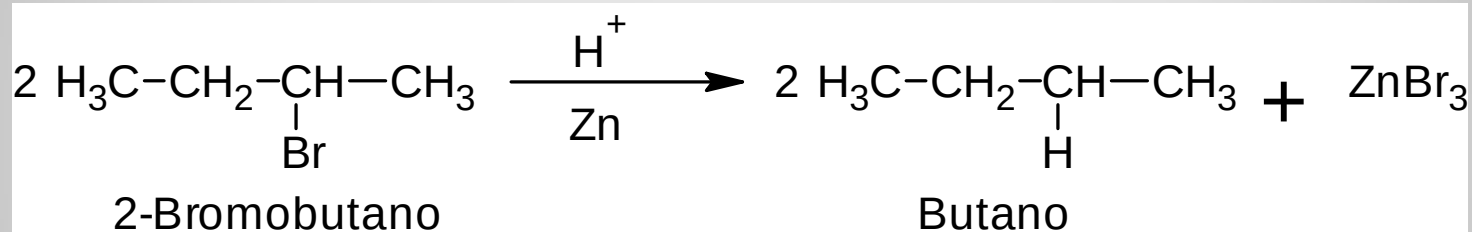
El catalizador puede ser Pt, Pd, Ni .

Hidrocarburos alifáticos

Alcanos:

Síntesis.

Reducción de haluros de alquilo. La mayoría de los haluros de alquilo reaccionan con cinc y ácido acuoso para producir un alcano. En esta reacción el halógeno más electronegativo es reemplazado por el hidrógeno menos electronegativo. Por esta razón, la reacción, es de reducción..



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Estructura y propiedades físicas.

Aquellos hidrocarburos cuyas moléculas contienen el doble enlace carbono-carbono se denominan *alquenos*; también se conocen como compuestos *insaturados*.

Un antiguo nombre de esta familia de compuestos, que se utiliza todavía con frecuencia es el de *olefinas*.

El doble enlace es un punto reactivo o un *grupo funcional*; es el doble enlace el que principalmente determina las propiedades de los alquenos.

Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Estructura y propiedades físicas.

Los alquenos cuyas moléculas sólo contienen un doble enlace (o insaturación) tienen la fórmula general C_nH_{2n} . Por lo tanto, son isoméricos de los cicloalcanos.

Se denomina *grado de insaturación* de un hidrocarburo al número de pares de hidrógeno que le faltan a aquél para alcanzar la composición del alcano que tiene el mismo número de átomos de carbono.

Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Estructura y propiedades físicas.

Se calcula dividiendo por dos la diferencia entre el número de átomos de hidrógeno del hidrocarburo saturado y los del hidrocarburo en cuestión.

Un grado de insaturación puede corresponder a la presencia de un doble enlace o de un ciclo. La introducción de un triple enlace conduce a dos grados de insaturación

Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Estructura y propiedades físicas.

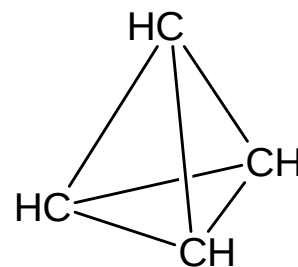
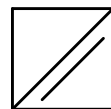
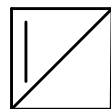
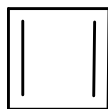
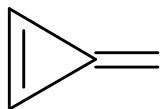
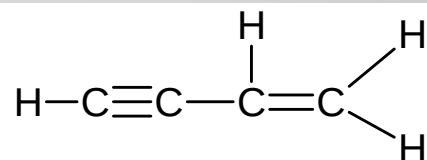
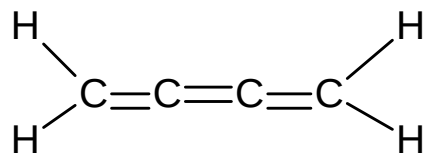
Por ejemplo, para la molécula C_4H_4 , el grado de insaturación será:

$$\frac{10 - 4}{2} = 3$$

Teniendo presente que las tres insaturaciones pueden surgir por diferentes combinaciones de ciclos, dobles y triples enlaces, se puede proponer los siguientes isómeros estructurales hipotéticos para la formula C_4H_4 :

Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Estructura y propiedades físicas.



Hidrocarburos alifáticos

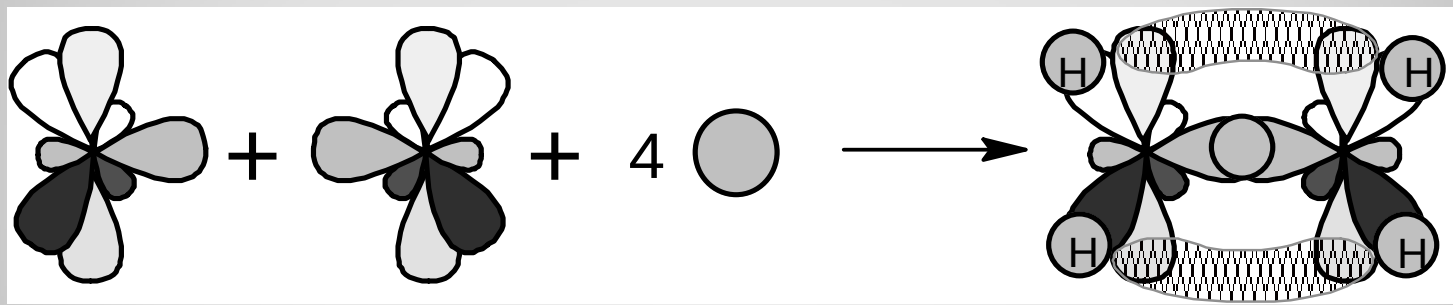
Alquenos: Estructura y propiedades físicas.

En la figura se representan los parámetros moleculares del etano,. Se trata de una molécula planar en la que los átomos de carbono están unidos por un enlace que compromete cuatro electrones.

Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Estructura y propiedades físicas.

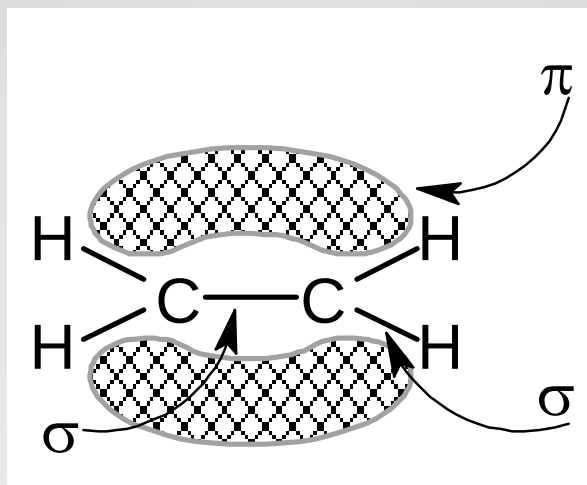
La geometría planar de la molécula, así como los ángulos de enlace cercanos a 120° , permiten postular la unión de dos carbonos con hibridación sp^2 como un modelo molecular que explique la estructura de esta molécula



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Estructura y propiedades físicas.

Los cuatro orbitales atómicos sp^2 restantes originan 4 enlaces σ al combinarse con orbitales $1s$ de hidrógeno.



Hidrocarburos alifáticos

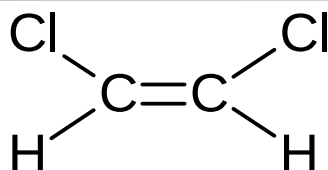
Alquenos: Isomería geométrica

Otra propiedad de los grupos unidos por un doble enlace carbono-carbono es que no giran uno con respecto a otro a temperatura cercanas o aún considerablemente superior a la ambiente.

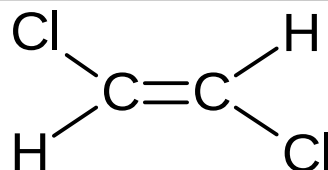
La rotación restringida de los grupos unidos por un doble enlace carbono-carbono da lugar a un nuevo tipo de isomería que se ilustra con los dos dicloroetenos representados en seguida.

Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Isomería geométrica



cis-1,2-dicloroetano



trans-1,2-dicloroetano

Estos dos compuestos son isómeros porque tienen la misma fórmula molecular, $C_2H_2Cl_2$, y porque no pueden superponerse. Sin embargo, no son isómeros estructurales porque el orden en que los átomos están unidos entre sí es el mismo en cada uno de ellos.

Hidrocarburos alifáticos

Alquenos:

Propiedades físicas

Punto de ebullición. Los puntos de ebullición de los alquenos no ramificados aumentan al aumentar la longitud de la cadena. Para los isómeros, el que tenga la cadena más ramificada tendrá un punto de ebullición más bajo.

Hidrocarburos alifáticos

Alquenos:

Propiedades físicas

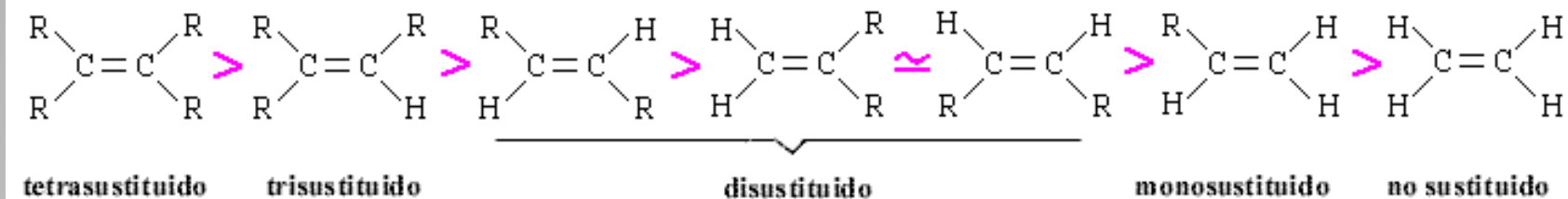
Solubilidad. Los alquenos son casi totalmente insolubles en agua debido a su baja polaridad y a su incapacidad para formar enlaces con el hidrógeno.

Estabilidad. Cuanto mayor es el número de grupos alquilo enlazados a los carbonos del doble enlace (más sustituido esté el doble enlace) mayor será la estabilidad del alqueno.

Hidrocarburos alifáticos

Alquenos:

Propiedades físicas



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Reacciones.

Las reacciones más comunes de los alquenos son las reacciones de adición. En la adición puede intervenir un agente simétrico:



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Reacciones.

o un agente asimétrico:



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Reacciones.

Cuando el agente asimétrico es un haluro de hidrógeno la adición cumple la regla de Markovnikov :

"El halógeno se adiciona al átomo de carbono menos hidrogenado ", o lo que es lo mismo "el hidrógeno se adiciona al carbono más hidrogenado".

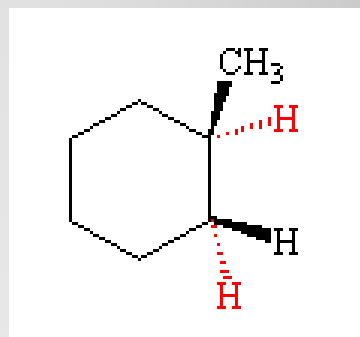
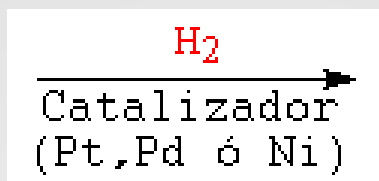
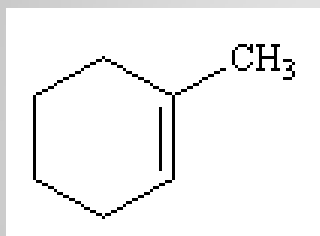
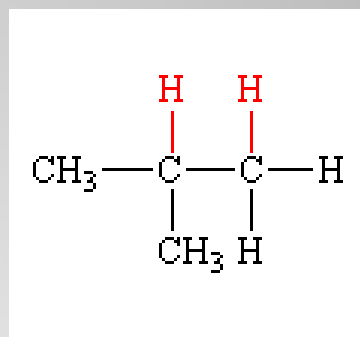
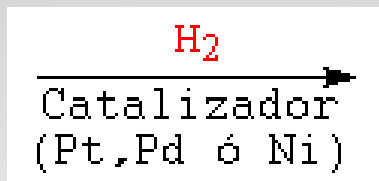
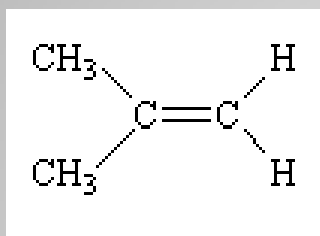
La excepción ocurre en la adición del bromuro de hidrógeno en presencia de peróxidos, en este caso la reacción se produce de forma antimarkovnikov.

Hidrocarburos alifáticos

Alquenos:

Reacciones.

Hydrogenación catalítica

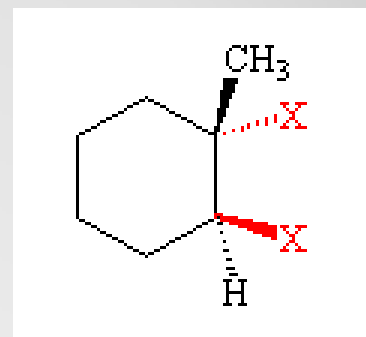
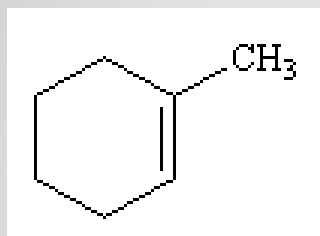
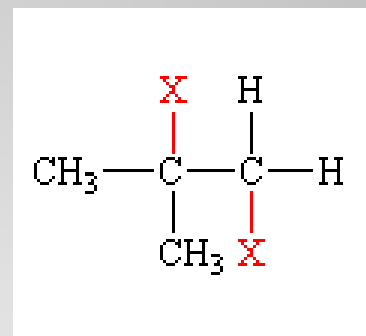
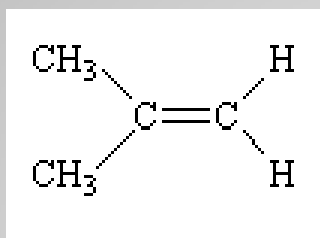


Hidrocarburos alifáticos

Alquenos:

Reacciones.

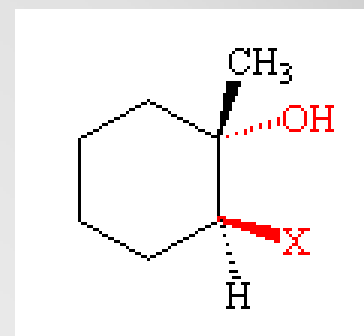
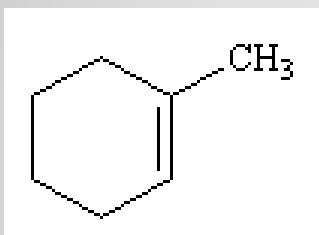
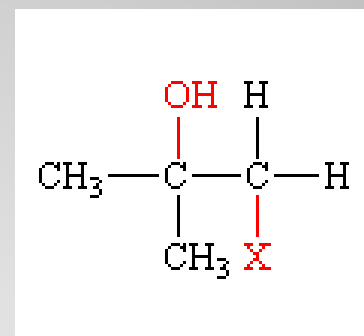
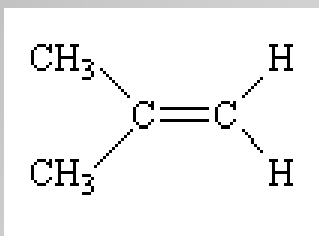
Halogenación
(X= Cl, Br)



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Reacciones.

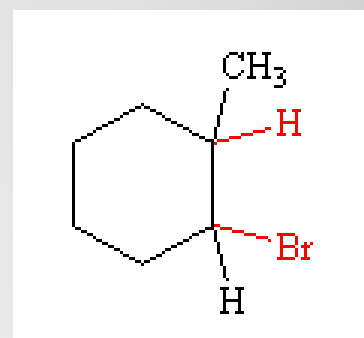
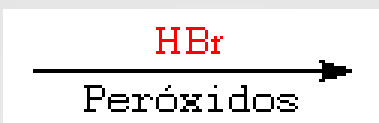
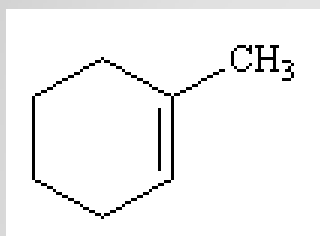
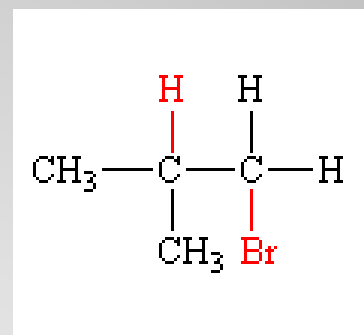
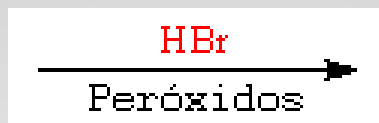
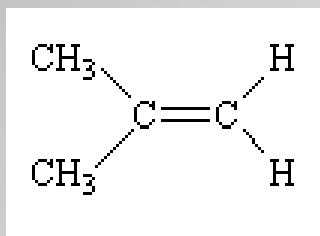
Hidrohalogenación (markovnikov)
(X= Cl, Br)



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Reacciones.

Adición de HBr con peróxidos
(antimarkovnikov)

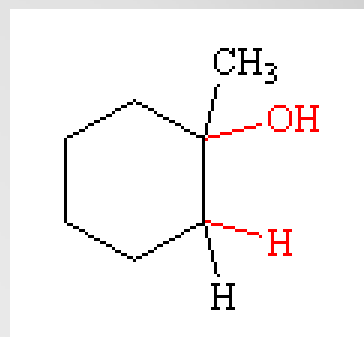
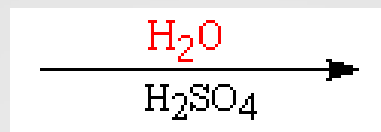
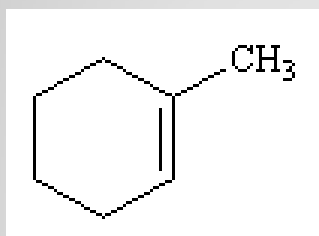
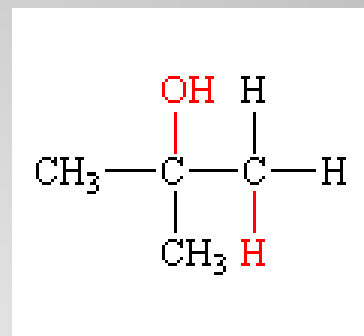
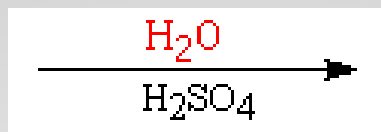
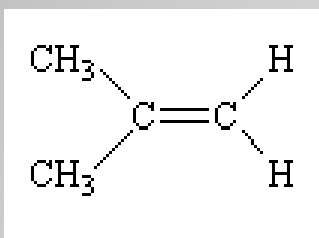


Hidrocarburos alifáticos

Alquenos:

Reacciones.

Hidratación (markovnikov)

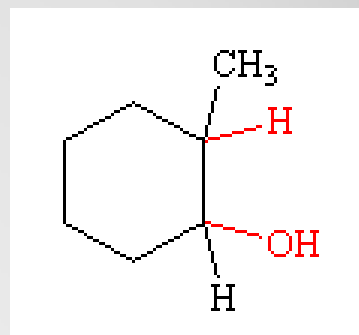
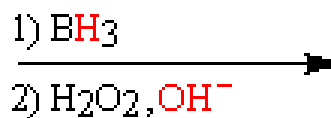
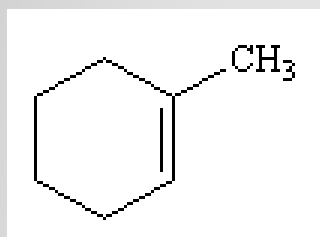
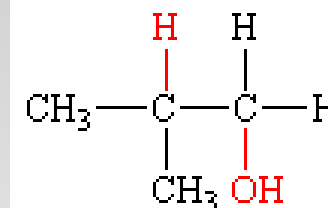
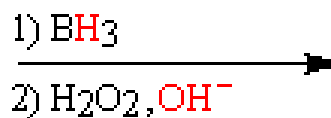
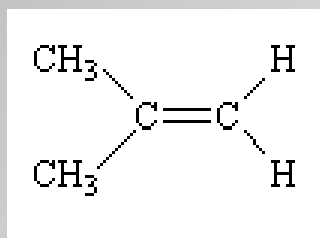


Hidrocarburos alifáticos

Alquenos:

Reacciones.

Hidroboración-oxidación (antimarkovnikov)

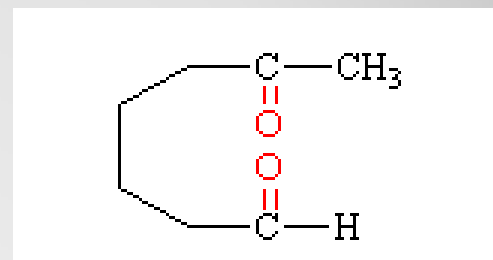
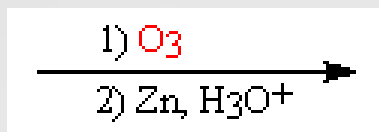
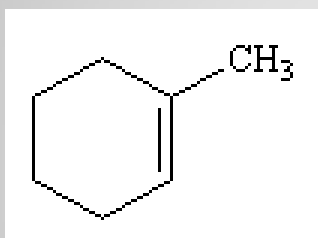
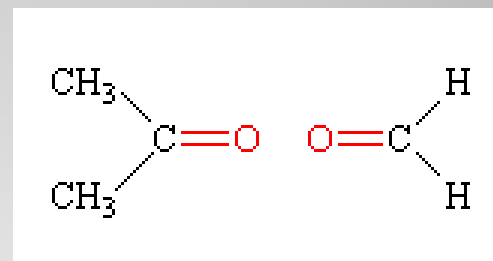
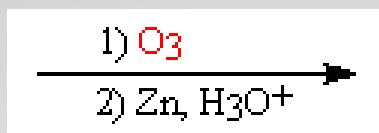
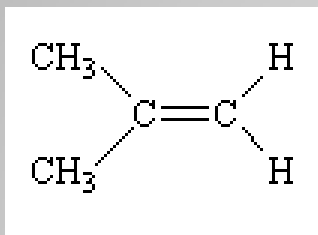


Hidrocarburos alifáticos

Alquenos:

Reacciones.

Ozonólisis

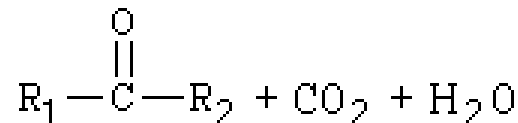
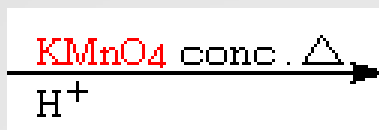
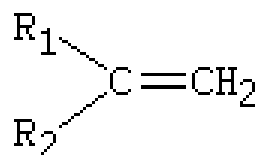
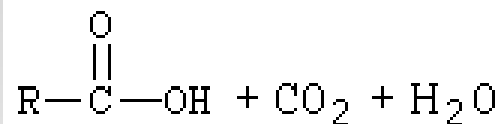
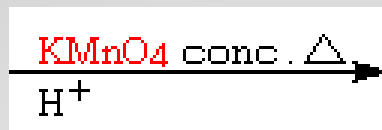
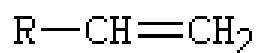


Hidrocarburos alifáticos

Alquenos:

Reacciones.

Tratamiento con KMnO_4

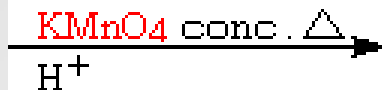
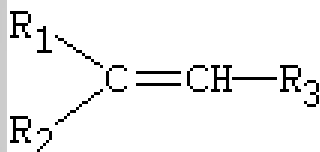
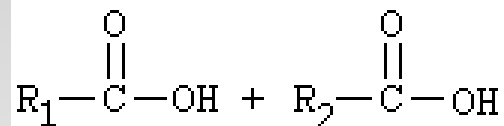
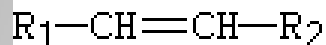


Hidrocarburos alifáticos

Alquenos:

Reacciones.

Tratamiento con KMnO_4

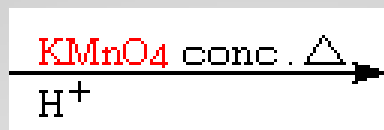
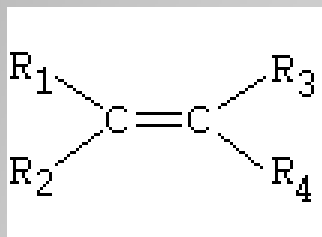


Hidrocarburos alifáticos

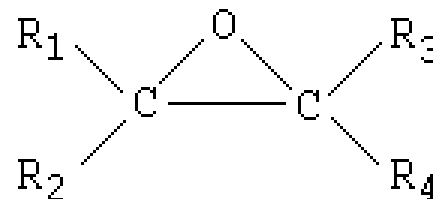
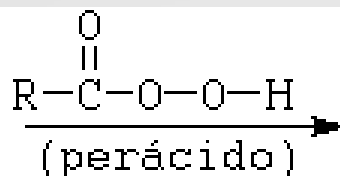
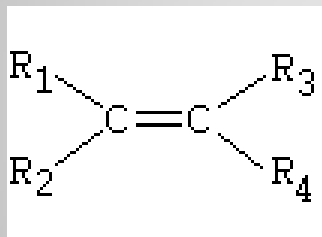
Alquenos:

Reacciones.

Tratamiento con KMnO_4



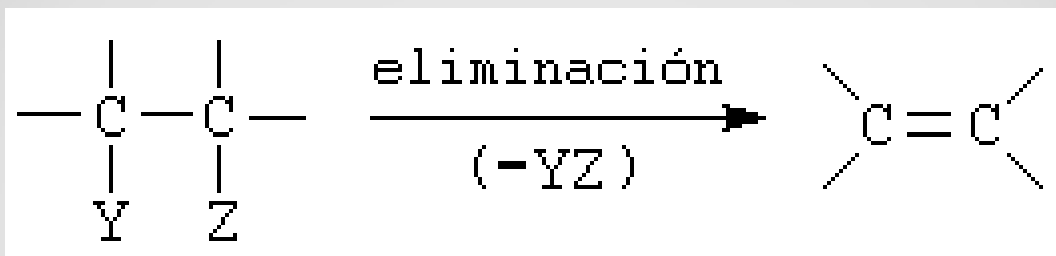
Epoxidación



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Síntesis.

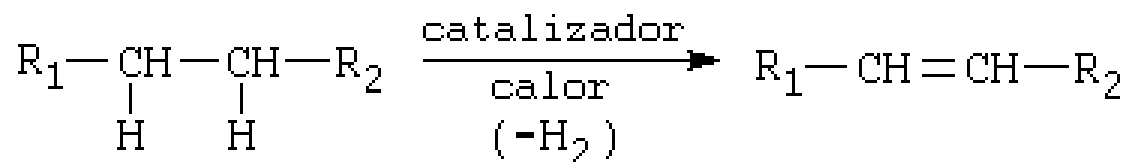
Los métodos más utilizados para la síntesis de los alquenos son la **deshidrogenación**, **deshalogenación**, **dehidratación** y **deshidrohalogenación**, siendo estos dos últimos los más importantes. Todos ellos se basan en reacciones de eliminación que siguen el siguiente esquema general:



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Síntesis.

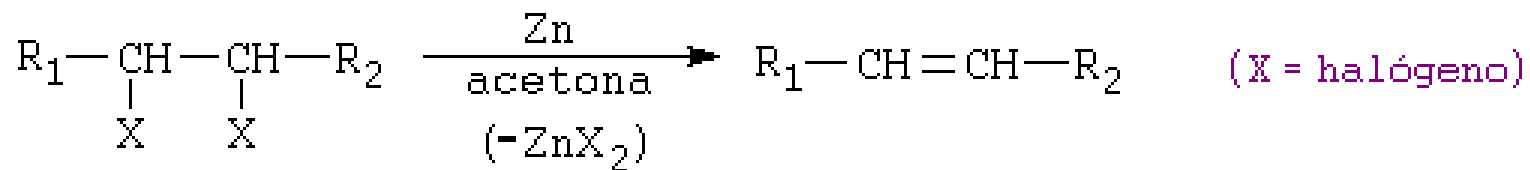
Deshidrogenación



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Síntesis.

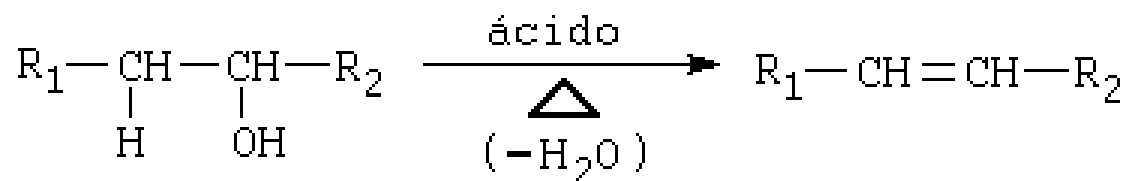
Deshalogenación



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Síntesis.

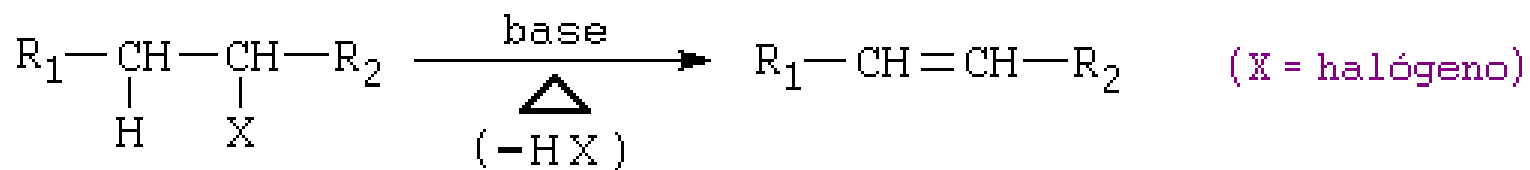
Deshidratación



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Síntesis.

Deshidrohalogenación



Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Síntesis.

Mediante la deshidratación y la deshidrohalogenación se puede obtener más de un producto. Para determinar cual será el mayoritario se utiliza la regla de **Saytzeff**: "Cuando se produce una deshidratación o una deshidrohalogenación el doble enlace se produce preferentemente hacia el C más sustituido".

Hidrocarburos alifáticos

Alquenos: Síntesis.

No todas las reacciones de deshidrohalogenación siguen la regla de **Saytzeff**. Cuando se utiliza una base muy voluminosa (tBuONa, LDA) siguen la regla de **Hoffman**, el doble enlace se produce preferentemente hacia el C menos sustituido.

Hidrocarburos alifáticos

Alquinos:

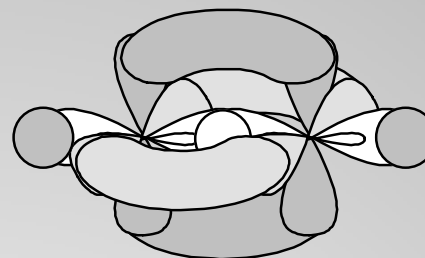
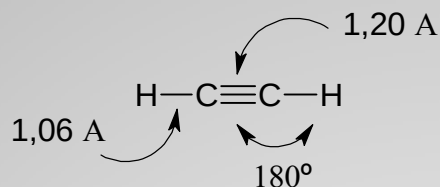
Reciben esta denominación los hidrocarburos que contienen uno o varios triples enlaces.

La fórmula general del hidrocarburo de n átomos de carbono que posee un enlace triple es C_nH_{2n-2} , lo que indica un grado de insaturación igual a 2

El primer miembro de la serie —el etino— llamado comúnmente acetileno, es una molécula lineal y muestra los parámetros moleculares que se indican en la siguiente figura:

Hidrocarburos alifáticos

Alquinos:



La energía de disociación del enlace triple carbono-carbono está en el orden de las 200 Kcal/mol.

Para justificar la geometría del acetileno se propone la unión de los átomos de carbono con hibridación sp . El recubrimiento de 2 orbitales sp entre sí y de un orbital sp de cada uno de los carbonos con un orbital $1s$ de hidrógeno, da lugar a los tres orbitales del esqueleto σ lineal formado por 3 enlaces (2 C-H y 1 C-C). El recubrimiento de dos pares de orbitales p paralelos (p_z y p_y) de los dos carbonos permite la formación de dos orbitales π , pudiendo aceptar cada uno de ellos un par de electrones.

Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Propiedades físicas.

Las propiedades de este tipo de compuestos son muy similares a la de los otros grupos de hidrocarburos.

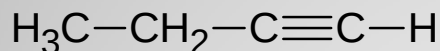
Si el alquino es terminal, su punto de ebullición es más bajo que si el triple enlace es interno.

También se nota diferencia en los momentos dipolares según la posición del triple enlace y para estos el valor del momento dipolar suele ser mayor que para el alqueno equivalente.

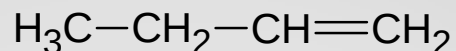
Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Propiedades físicas.

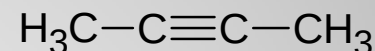
Esto último se debe a la diferencia de carácter s entre los carbonos unidos a la insaturación.



$$\mu = 0,8 \text{ D}$$



$$\mu = 0,3 \text{ D}$$

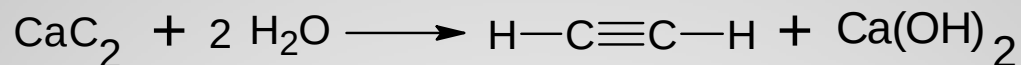


$$\mu = 0 \text{ D}$$

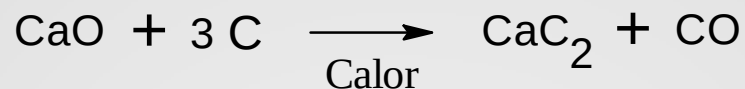
Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Síntesis

El primer miembro de la serie se prepara fácilmente por hidrólisis del carburo de calcio:



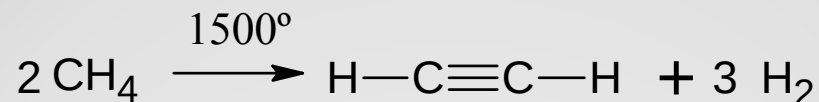
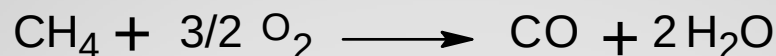
A su vez el carburo de calcio se puede obtener industrialmente por fusión en horno eléctrico de óxido de calcio con carbón de coque.



Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Síntesis

Hoy día este procedimiento se ha reemplazado por la combustión del metano utilizándose el calor desprendido en este proceso para descomponer parte del metano.



A su vez el acetileno, a través de su sal sódica, es una de las vías más útiles para la síntesis de alquinos tanto terminales como internos.

Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Síntesis

Deshidrohalogenación de dihaluros de alquilo

Al igual que la síntesis de alquenos (donde se eliminaba una molécula de HX), la pérdida de dos moléculas de HX permite la introducción del triple enlace.

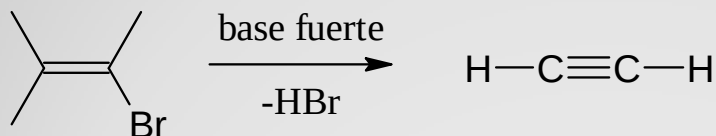
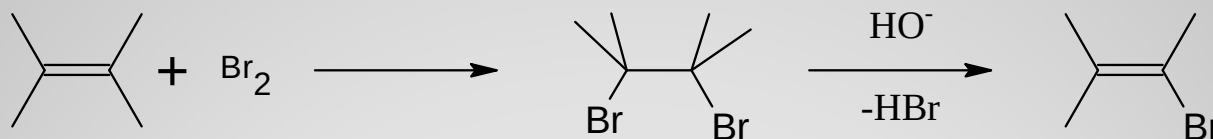
Las condiciones para la segunda eliminación deben ser más fuertes por ser los haluros vinílicos mucho menos reactivos que los haluros alquílicos.

Por lo general, el dihaluro se obtiene a partir del correspondiente alqueno:

Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Síntesis

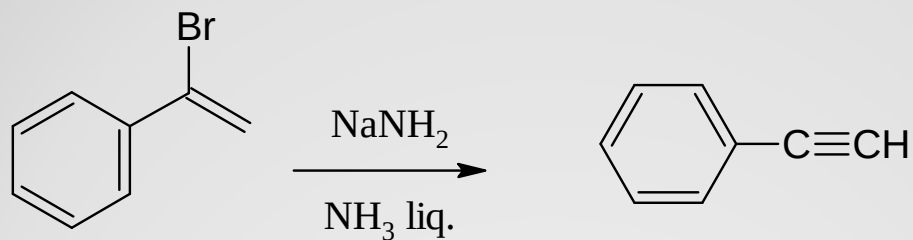
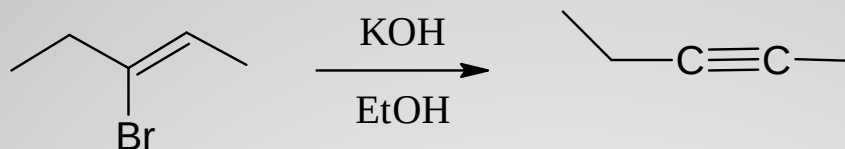
Deshidrohalogenación de dihaluros de alquilo



Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Síntesis

Deshidrohalogenación de dihaluros de alquilo

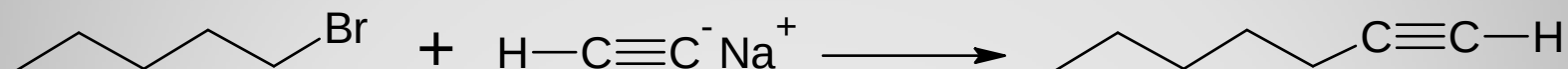


Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Síntesis

Alquilación de acetiluros de sodio

Los alquinos forman con facilidad sales de metales alcalinos. Los aniones de estas sales (iones acetiluro) desplazan con facilidad al átomo de halógeno de haluros de alquilo primarios

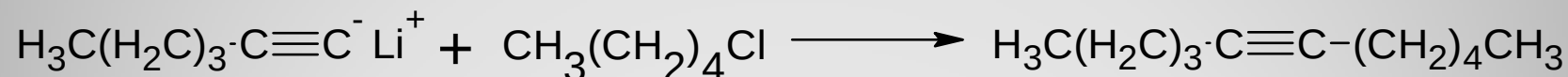


Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Síntesis

Alquilación de acetiluros de sodio

La reacción se puede llevar a cabo en amoníaco líquido o en disolventes apróticos como la hexametilfosforamida ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO} : \text{HMPA}$)

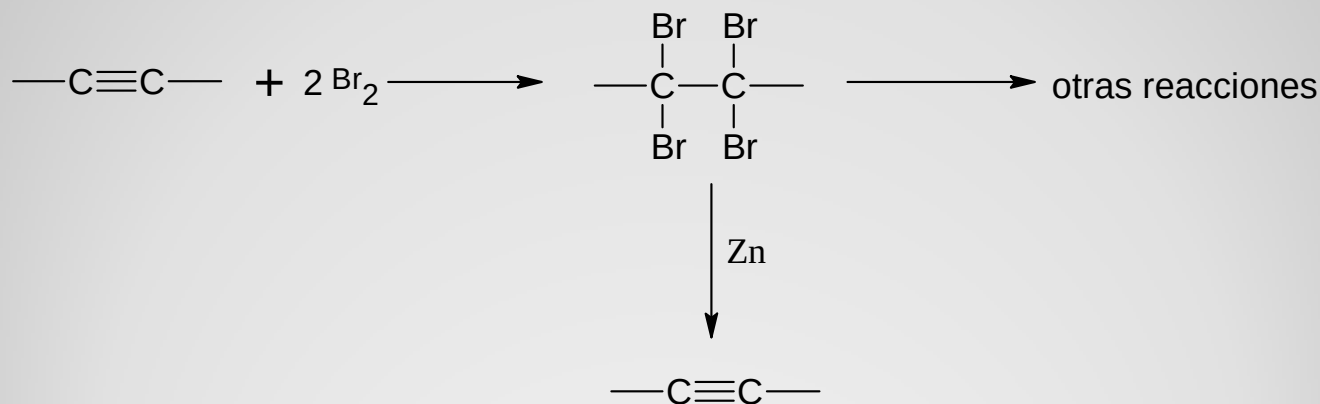


Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Síntesis

Deshalogenación de tetrahaluros vecinales

Este método constituye más bien un procedimiento para proteger triples enlaces ya que los tetrahaloderivados normalmente se preparan a partir de triples enlaces

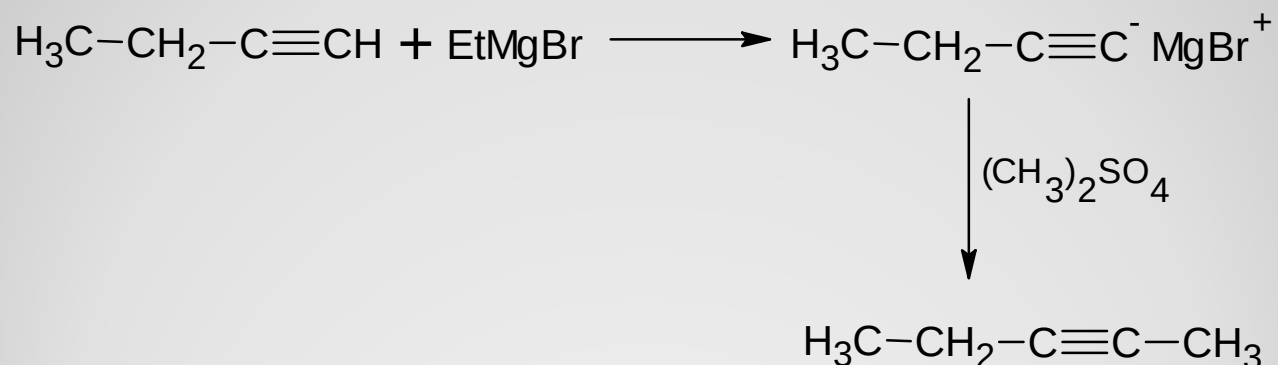


Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Síntesis

Reacciones con reactivos de Grignard

Mediante reactivos de Grignard se puede obtener haluros de alquilmagnesio, los cuales reaccionan fácilmente con alquilsulfatos para formar metil- o etil-acetilenos.

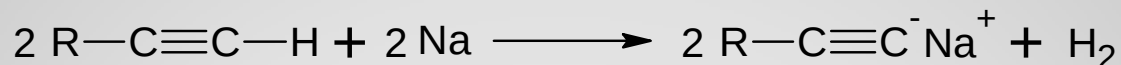


Hidrocarburos alifáticos

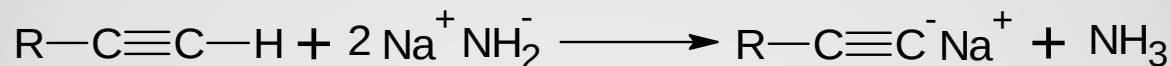
Alquinos: Reacciones

Formación de acetilenos

Metales alcalinos, como sodio y potasio, son capaces de reducir acetilenos terminales para formar acetiluros metálicos e hidrógeno molecular.



Esta clase de especies también puede formarse mediante el uso de bases fuertes como la sodamina.



Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Reacciones

Formación de acetilenos

De todos los tipos de enlaces C-H de hidrocarburos, el acetilénico es el único que muestra una acidez apreciable..

La explicación dada a este hecho es la naturaleza del orbital donde quedarán los 2 electrones del anión.

A medida que aumente el carácter s del orbital, la energía de los electrones en el mismo disminuye, por lo que la carga negativa en un carbono sp será más estable que sobre uno sp^2 y en éste a su vez más estable que en uno sp^3 .

Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Reacciones

Formación de acetilenos

Los alquinos terminales producen además acetiluros con metales pesados tales como Ag^+ y Cu^+ , pero en estos casos dada la pequeña diferencia de electronegatividades entre el carbono y el metal ($\Delta X \sim 0,6$) el enlace carbono-metal es de naturaleza covalente, por lo que no tiene la utilidad sintética de los acetiluros de metales alcalinos.



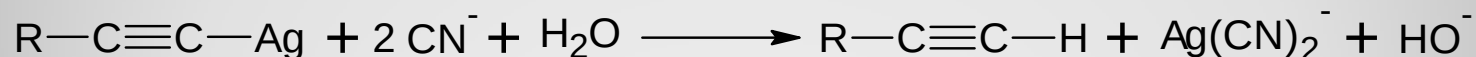
Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Reacciones

Formación de acetilenos

Estos acetiluros de plata y cobre precipitan en el medio de reacción y son sólidos muy inestables capaces de explotar cuando están secos. La reacción se utiliza para diferenciar entre alquinos terminales e internos, ya que estos últimos no dan precipitado puesto que no reaccionan.

Además se emplean para purificar alquinos, mediante la regeneración del alquino con tratamiento con disolución de cianuro de sodio.

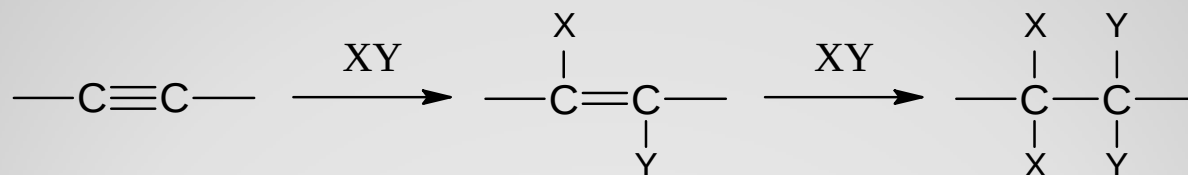


Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Reacciones

Reacciones de Adición

Las adiciones a triples enlaces son equivalentes a las que se observan para dobles enlaces salvo que para los alquinos se pueden adicionar hasta dos moléculas de reactivo.



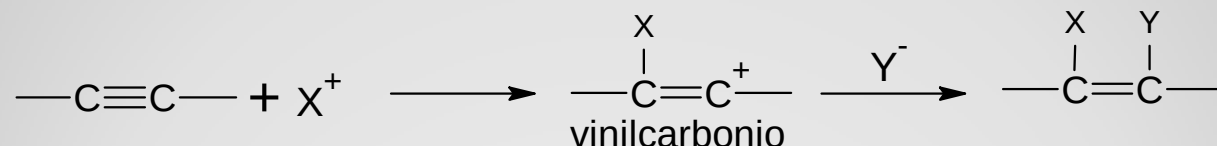
Según las condiciones de reacción es posible contralar, en algunos casos, la formación del derivado olefínico, así como la isomería del producto de reacción.

Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Reacciones

Reacciones de Adición

La reactividad de acetilenos es menor que la de alquenos debido a que en los primeros se forma un ion vinilcarbonio intermedio (carga positiva en orbitales atómicos sp^2) el cual es menos estable que un ion alquilcarbonio.

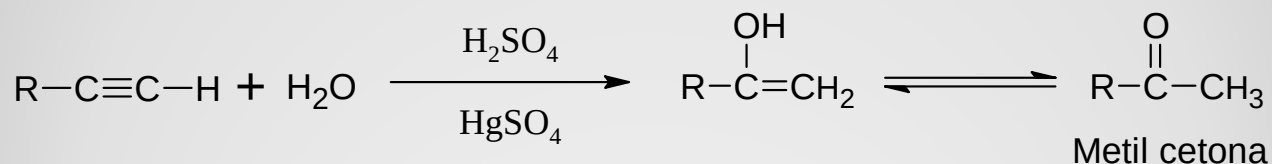
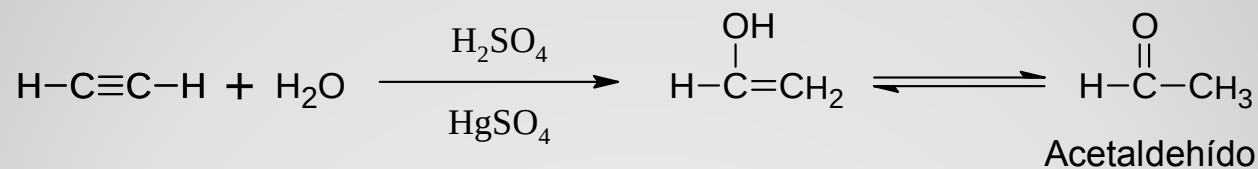


Hidrocarburos alifáticos

Alquinos: Reacciones

Reacciones de Adición

Una reacción de adición de particular interés es la adición de agua a acetilenos. En presencia de ácidos fuertes y sales de mercurio los alquinos conducen al correspondiente alcohol vinílico intermedio, el cual rápidamente se transforma un compuesto carbonílico.



Aromáticos

En 1825, Michael Faraday, un científico a quien se recuerda más bien por sus trabajo en relación a la electricidad, aisló una nueva sustancia de un gas que en aquella época se utilizaba para iluminación. Este compuesto llamado actualmente *benceno*. Fue ejemplo de una nueva clase de sustancia orgánica llamadas *compuestos aromáticos*.

En 1834, se demostró que el benceno tenía la fórmula empírica CH. Posteriormente se investigó que su fórmula molecular era C_6H_6

Aromáticos

Esto en sí fue un descubrimiento sorprendente. El benceno tiene tantos átomos hidrógenos de como carbono.

A fines del siglo XIX la teoría de valencia de Kekulé-Couper-Butlerov se aplicaba sistemáticamente a todos los compuestos orgánicos conocidos. Uno de los resultados de este trabajo fue el de colocar los compuestos orgánicos en dos categorías generales: los compuestos se clasificaban como *alifáticos* o *aromáticos*.

Aromáticos

Ser clasificado como aromático significaba que el compuesto tenía una relación baja de hidrógeno a carbono y que era “fragante”. La mayoría de los primeros compuestos aromáticos se obtuvieron de bálsamos, resinas, o aceites esenciales.

Entre ellos se encontraron el benzaldehído (del aceite de almendras amargas), el ácido benzoico y el alcohol bencílico (de la goma benzoína) y el tolueno (del bálsamo de tolú)

Aromáticos

Kekulé fue el primero en reconocer que estos compuestos aromáticos contenían una unidad de seis carbonos y que esta unidad se retenía a través de la mayoría de las transformaciones y degradaciones químicas. Eventualmente se reconoció que el benceno era el compuesto del cual se derivaban esta nuevas series.

El anillo bencénico o benceno (C_6H_6) es un núcleo del 1,3,5-ciclohexatrieno y puede estar sustituido por cadenas o grupos alifáticos, ciclos alifáticos o fusionado a otros anillos aromáticos.

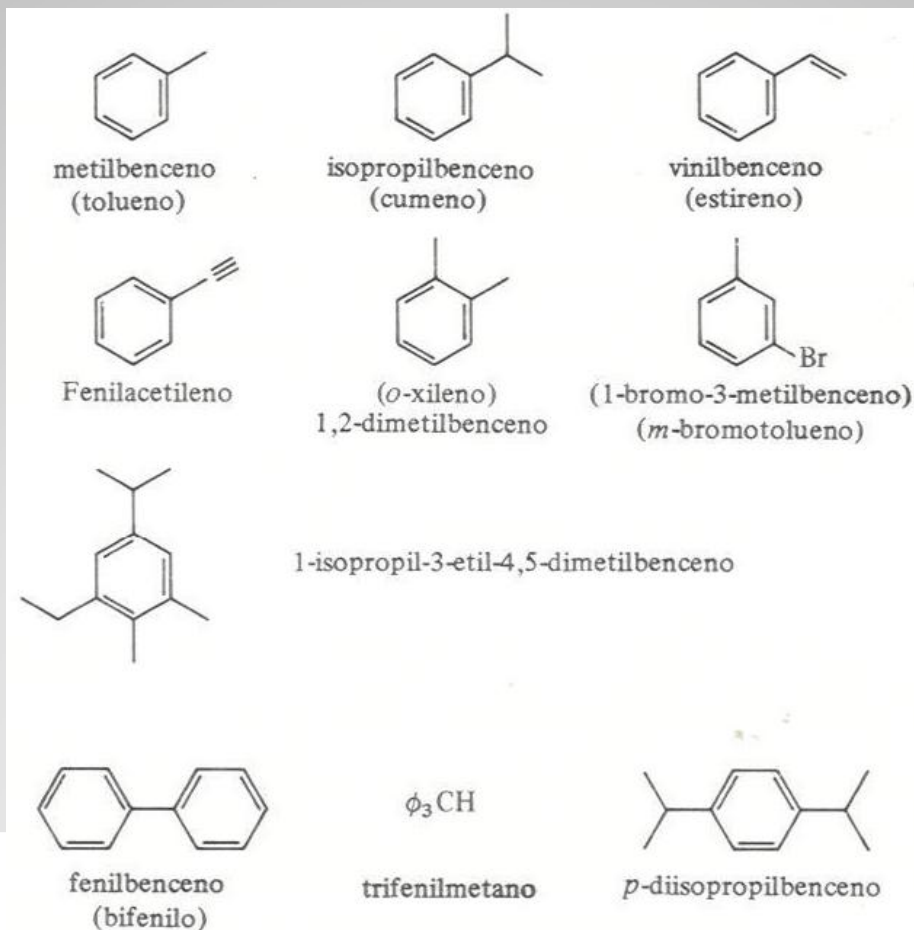
Aromáticos

A pesar de que la estructura fundamental de estos hidrocarburos es un polieno cíclico, su comportamiento químico difiere radicalmente del de los alquenos por lo que se deben tratar como una clase particular de compuestos.

A diferencia de las olefinas el benceno no adiciona bromo en tetracloruro de carbono, ni agua en medio ácido o haluro de hidrógeno, ni se oxida con KMnO_4 acuoso. Por el contrario, en presencia de ciertos catalizadores el benceno es capaz de sufrir reacciones de sustitución en lugar de adición normal de alquenos..

Aromáticos

A continuación se da una serie de arenos para ilustrar el manejo de la nomenclatura de estos hidrocarburos:

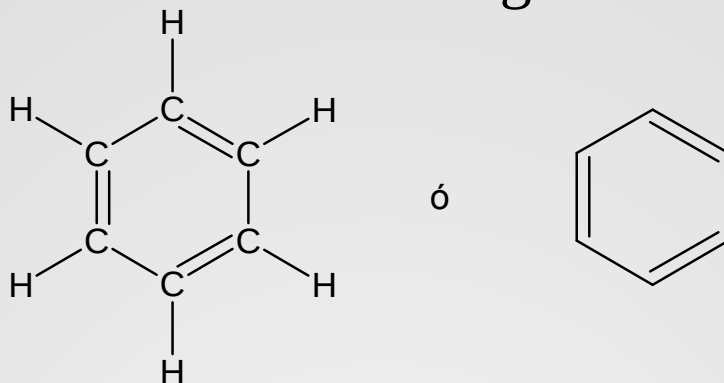


Aromáticos

Estructura e isómeros:

Estructura de Kekulé para el benceno

En 1865, August Kekulé propuso una estructura para el benceno. Kekulé sugirió que los átomos de carbono del benceno están en un anillo, que se encuentran enlazados uno con otro mediante enlaces sencillos y dobles alternados y que a cada carbono está unido un átomo de hidrógeno



Fórmula de Kekulé para el benceno

Aromáticos

Estructura e isómeros:

Estructura de Kekulé para el benceno

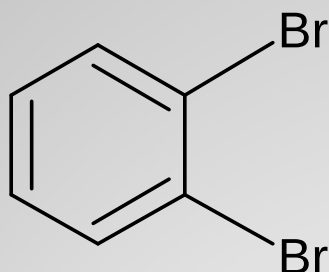
Sin embargo, pronto se presentó un problema con la estructura de Kekulé. La estructura de Kekulé predice que debería haber dos diferentes 1,2-dibromo-benceno.

En uno de estos compuestos hipotéticos los carbonos que contienen al bromo están separados por un enlace sencillo y en el otro están separados por un enlace doble. *Sin embargo, solo se ha encontrado un 1,2-dibromobenceno.*

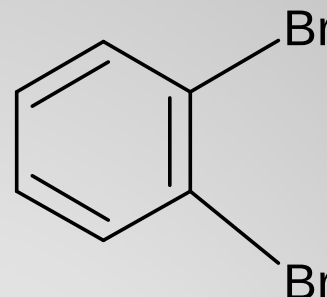
Aromáticos

Estructura e isómeros:

Estructura de Kekulé para el benceno



y

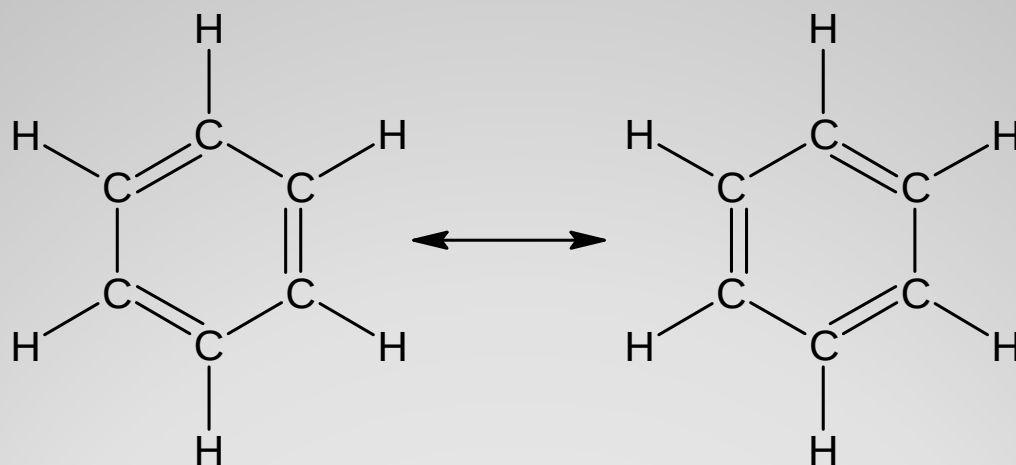


Para superar esta objeción Kekulé propuso que las dos formas del benceno (y los derivados del benceno) están en un estado de equilibrio y que este equilibrio es tan rápido que evita el aislamiento de las moléculas separadas.

Aromáticos

Estructura e isómeros:

Estructura de Kekulé para el benceno

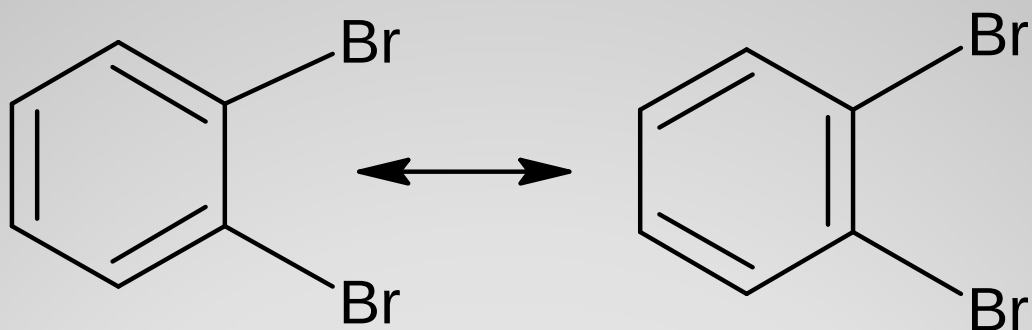


Así los dos 1,2-dibromobenzenos también estarías en rápido equilibrio y esto explicaría el porqué los químicos no habían sido capaces de aislar las dos formas.

Aromáticos

Estructura e isómeros:

Estructura de Kekulé para el benceno



Ahora se sabe que esta hipótesis era errónea y que *no existe tal equilibrio*. Sin embargo, la formulación de Kekulé para la estructura del benceno fue un paso importante y, por razones muy prácticas, se utiliza todavía.

Aromáticos

Estructura e isómeros:

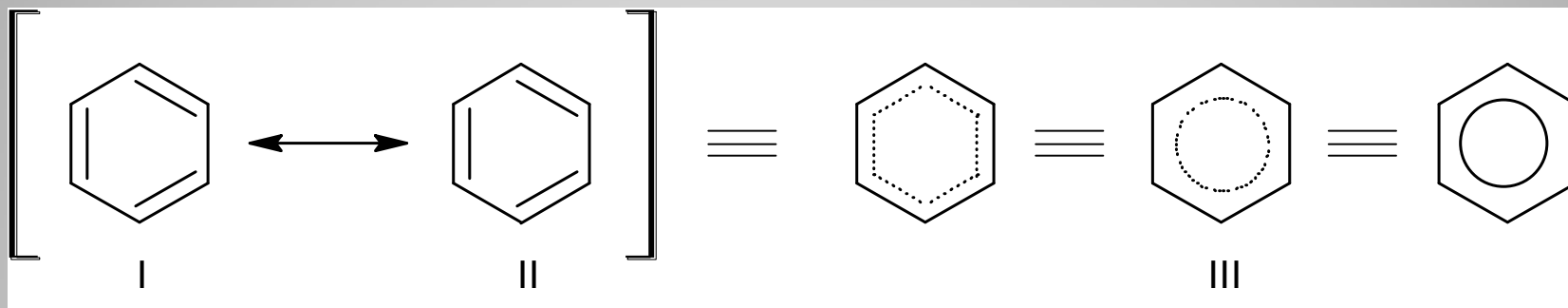
Estructura de Kekulé para el benceno

La superposición de todos estos arreglos siempre será más estable que la de cualquiera de las distribuciones aisladas. En termino de esta teoría se dice que el benceno es una molécula que se describe por la contribución de las dos estructuras canónicas I y II, las cuales contribuyen por igual al llamado híbrido de resonancia que se puede representar por III y corresponde a una superposición de las dos estructuras contribuyentes.

Aromáticos

Estructura e isómeros:

Estructura de Kekulé para el benceno



Las estructuras I y II no existen físicamente y sólo representan distribuciones extremas hipotéticas de electrones. Lo único que tiene existencia física es la molécula representada por el híbrido.

Aromáticos

Estructura e isómeros:

Estructura de Kekulé para el benceno

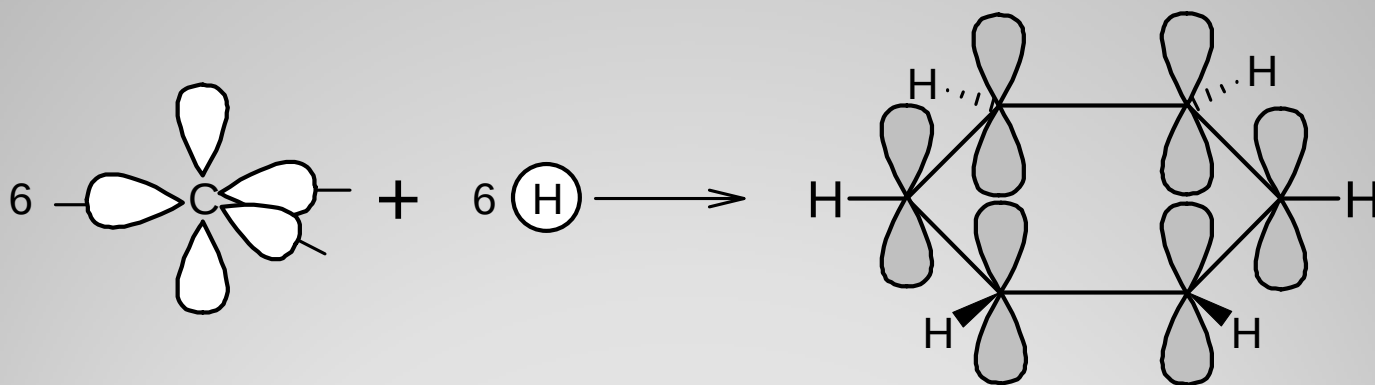
Para representar la molécula de benceno mediante un diagrama de orbitales atómicos se pueden utilizar átomos de carbono con hibridación sp^2 . El esqueleto σ lo formará el recubrimiento de 2 orbitales sp^2 para originar enlaces sigma carbono-carbono.

El tercer orbital sp^2 es utilizado para cada uno de los enlaces carbono-hidrógeno. Cada uno de los carbonos posee además un orbital p perpendicular al plano del esqueleto σ y el recubrimiento de cada par de orbitales p adyacentes conduce a la formación de un orbital π .

Aromáticos

Estructura e isómeros:

Estructura de Kekulé para el benceno

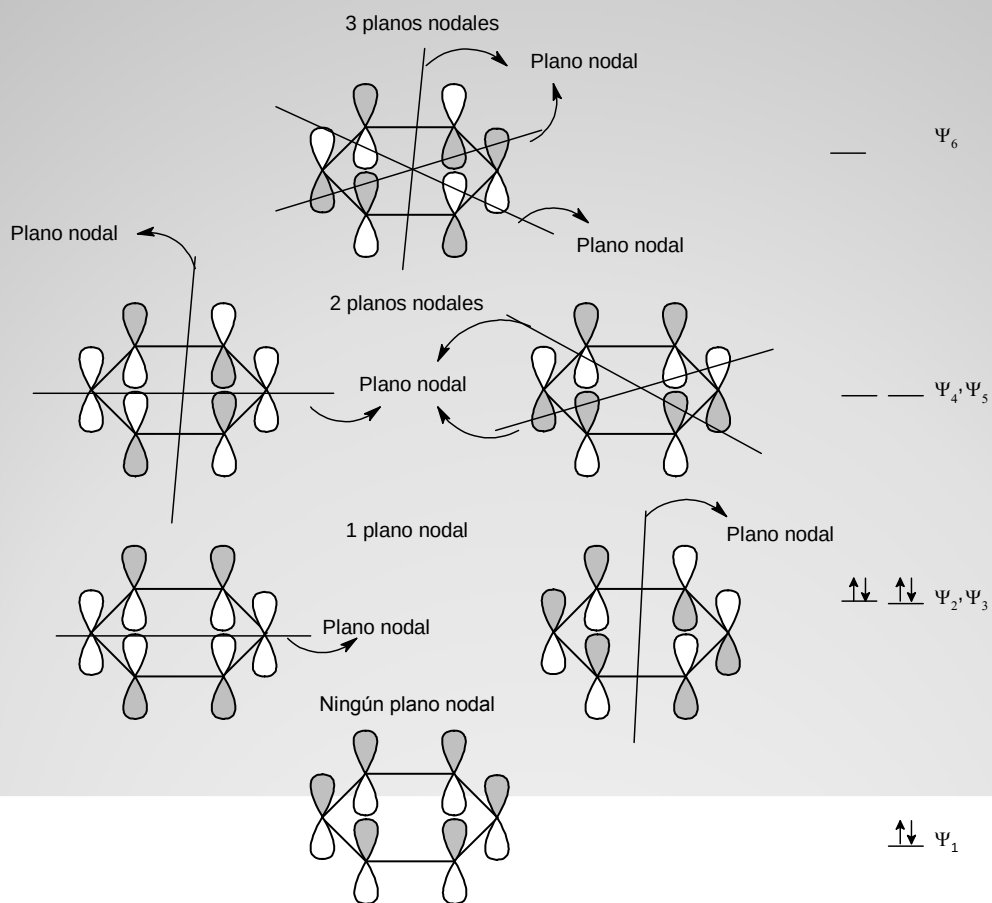


Al realizar el calculo de los orbitales moleculares que surgen por combinación lineal de los 6 orbitales atómicos para cada enlace p de la molécula, se obtienen 6 orbitales moleculares que se ordenan energéticamente según el siguiente diagrama

Aromáticos

Estructura e isómeros:

Estructura de Kekulé para el benceno



Aromáticos

Estructura e isómeros:

Estructura de Kekulé para el benceno

Los tres orbitales (Ψ_1 , Ψ_2 y Ψ_3) en que se colocarán los 6 electrones disponibles para formar el sistema π tendrán la siguiente distribución electrónica:



Esto equivale a decir que los 6 electrones ocupan una nube colocada simétricamente por encima y por debajo del plano esqueleto σ .

Aromáticos

Estructura e isómeros:

Estructura de Kekulé para el benceno

Se dice que los 6 electrones están *deslocalizados* entre los 6 carbonos del anillo. Esta posibilidad de deslocalización es la que confiere al benceno la estabilidad de 36 kcal/mol respecto al sistema hipotético del 1,3,5-ciclohexatrieno en el cual los tres dobles enlaces estarían *localizados*.

A la energía de estabilización se la conoce como *energía de deslocalización* o *energía de resonancia*.

Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

Al fenómeno presentado por el benceno y sus derivados, que se caracteriza por el comportamiento químico indicado (reacciones de sustitución y no de adición) y la gran estabilización por resonancia del sistema, se le denomina *aromaticidad* y se asocia a la presencia de dobles enlaces conjugados, en un sistema cíclico, que era susceptibles de deslocalización.

Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

Según esto, moléculas como el ciclobutadieno y ciclooctatetraeno podrían presentar carácter aromático.

El método de resonancia induciría a pensar que ello es posible ya que se podrían proponer estructuras contribuyentes donde se postula una deslocalización equivalente a la del benceno.

Sin embargo, el ciclobutadieno es una especie tan inestable que no se podría aislar y solamente se han preparado ciertos derivados para los cuales se ha comprobado que su geometría es rectangular.

Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

Regla de Huckel

En 1931, el físico alemán E. Hückel llevó a cabo una serie de cálculos matemáticos que describieran la aromaticidad. Hückel se dedicó a estudiar la situación general de los anillos *monocíclicos coplanares* en donde cada átomo del anillo tiene un orbital *p* disponible como el benceno.

Sus cálculos indicaron que los anillos coplanares que contienen $(4n+2)$ electrones π , donde $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ etc., tienen capas de electrones cerradas como el benceno y por lo tanto sus energías de resonancia o deslocalización deben ser altas.

Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

Regla de Huckel

En otras palabras, *los anillos monocíclicos coplanares con 2, 6, 10, 14 y 22, electrones deslocalizados deben ser aromáticos.*

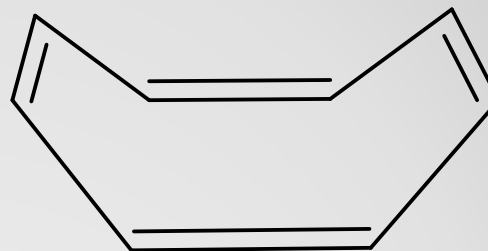
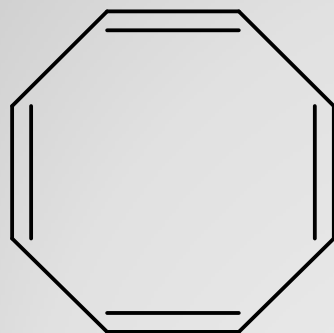
El hecho de que el ciclooctatetraeno carezca de propiedades aromáticas está de acuerdo con la regla de Hückel. El ciclooctatetraeno tiene un total de 8 electrones π ; en base a los cálculos de Hückel, no se predice que los anillos monocíclicos de 8 electrones π tengan una capa cerrada de electrones π o energía de resonancia y deslocalización debe ser altas.

Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

Regla de Huckel

Ahora se sabe que el ciclooctatetraeno no es una molécula coplanar sino que tiene forma de tina.



Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

El concepto de resonancia fue introducido por Heisenberg en 1926 y su aplicación a la química orgánica fue desarrollada fundamentalmente por Pauling en los Estados Unidos y por Robinson e Ingold en Inglaterra

Estos últimos utilizan el término *mesomería* en lugar de resonancia por lo que en la literatura química británica es ésta la denominación que frecuentemente se le da a tal concepto a pesar de tener ambos el mismo significado

Aromáticos

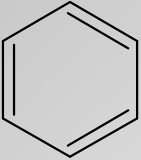
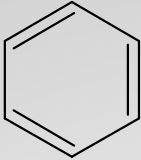
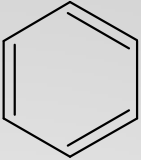
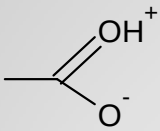
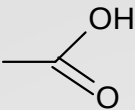
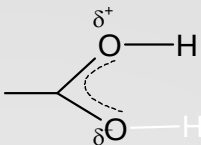
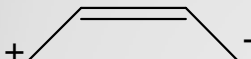
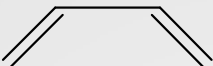
Aromaticidad y resonancia:

A continuación se enumera el conjunto de reglas que deben tenerse en cuenta tanto al escribir estructuras de resonancia como al predecir la importancia relativa que éstas tendrán como contribución al híbrido de resonancia.

1. Todas las estructuras contribuyentes deben mantener la misma posición relativa de sus núcleos y solamente se redistribuyen los electrones.

Aromáticos

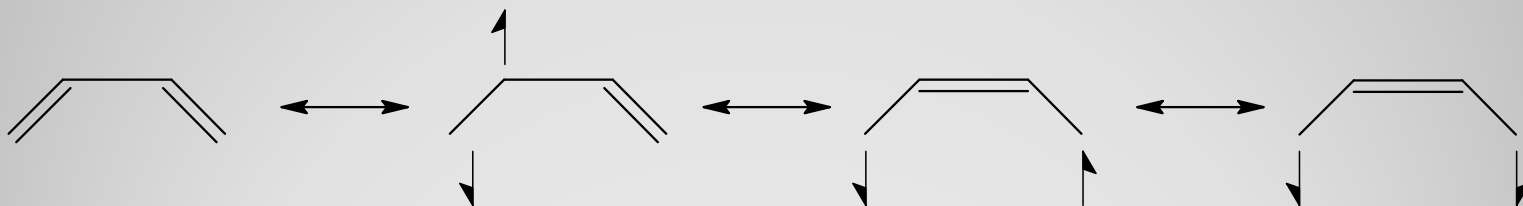
Aromaticidad y resonancia:

	A	B	M	Contribución de B	E_R kcal/mol
CASO 1				50 %	36 %
CASO 2				85 %	14 %
CASO 3				>90 %	4 %

Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

2. Todas las estructuras contribuyentes deben tener el mismo número de electrones desapareados.



Aromáticos

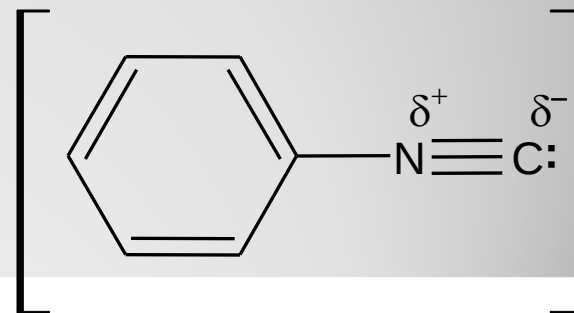
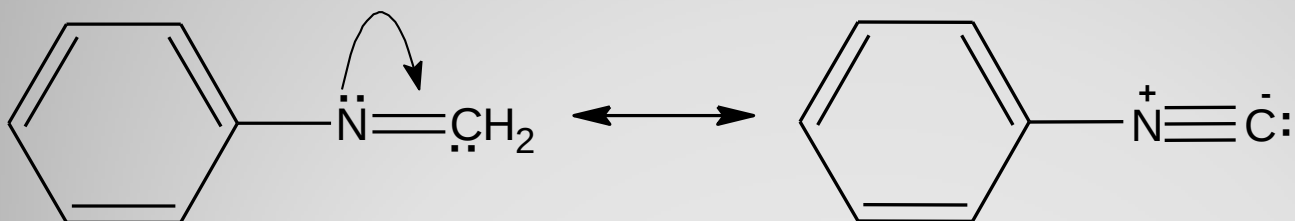
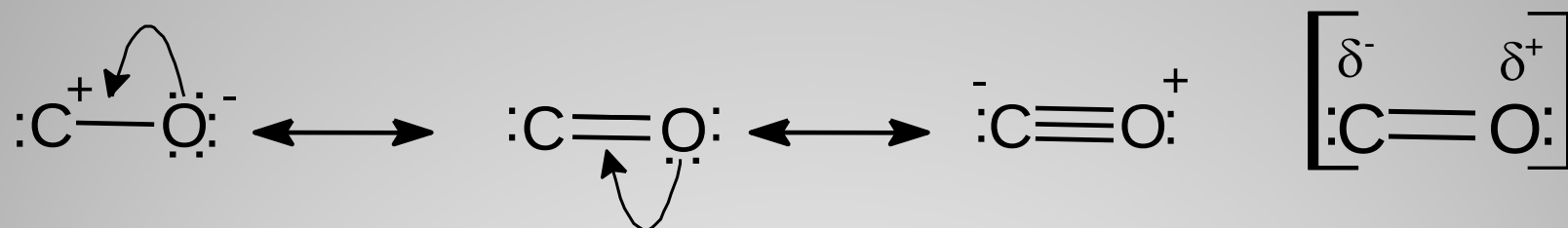
Aromaticidad y resonancia:

3. No todas las formas canónicas contribuyen al híbrido por igual. Cuanto mayor es la estabilidad de una estructura, mayor es su contribución al híbrido.

3.1. Cuanto mayor sea el número de enlaces covalente, mayor será la contribución de la estructura. Estructuras de igual número de enlaces covalentes se denominan *isovalentes* y si difieren en dicho número, *heterovalentes*.

Aromáticos

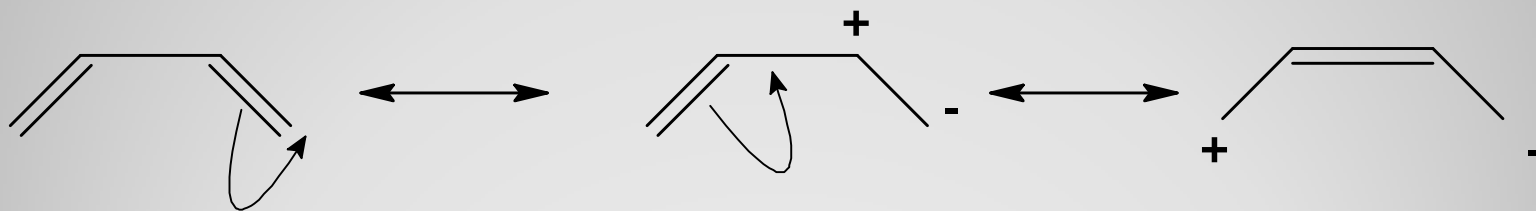
Aromaticidad y resonancia:



Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

3.2. Las estructura polares generalmente contribuyen menos que las neutras.

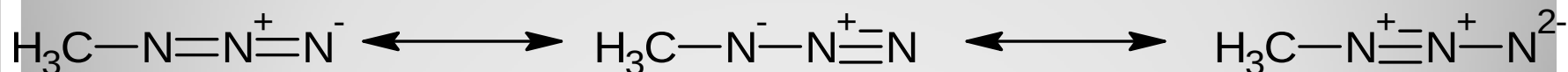


Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

3.3. Cuanto más separadas se encuentren cargas opuestas de una estructura polar, menor será la estabilidad (mayor momento dipolar) y menor la contribución.

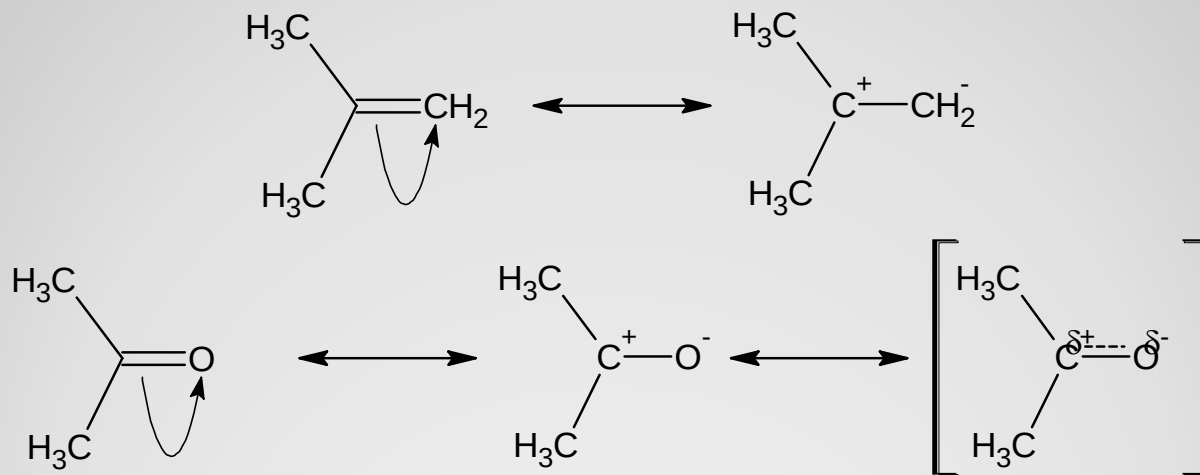
3.4. Si sobre átomos adyacentes existen cargas del mismo signo, la contribución de esas estructuras es despreciable.



Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

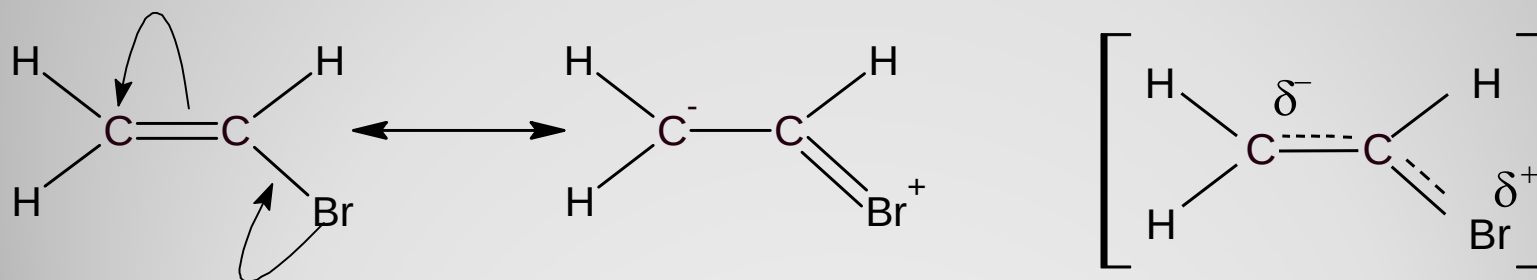
4. Las estructuras heterovalentes (con un menor número de enlaces) son importantes cuando acumulan densidad de carga negativa sobre un átomo electronegativo.



Aromáticos

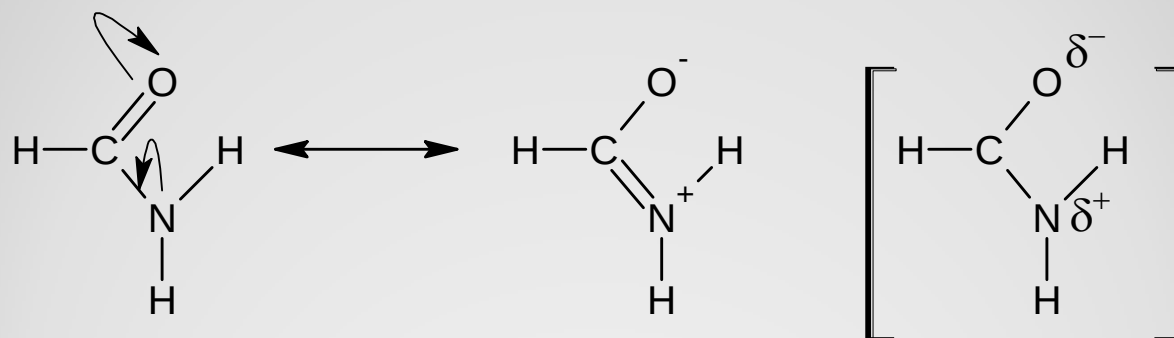
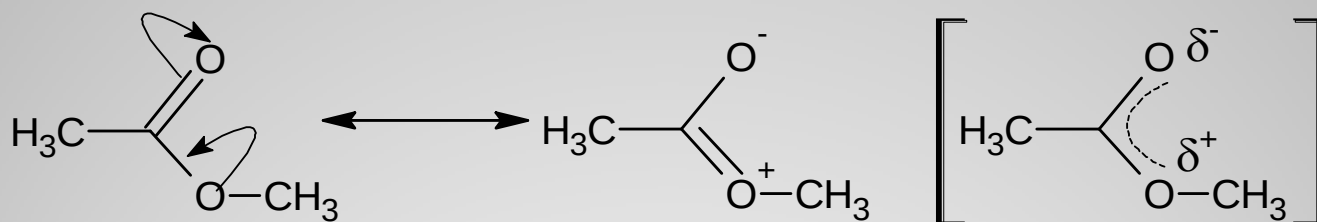
Aromaticidad y resonancia:

5. Las estructuras que acumulan carga positiva en elementos electronegativos (N, O, Cl, Br) son contribuyentes cuando conducen a estructuras isovalentes.



Aromáticos

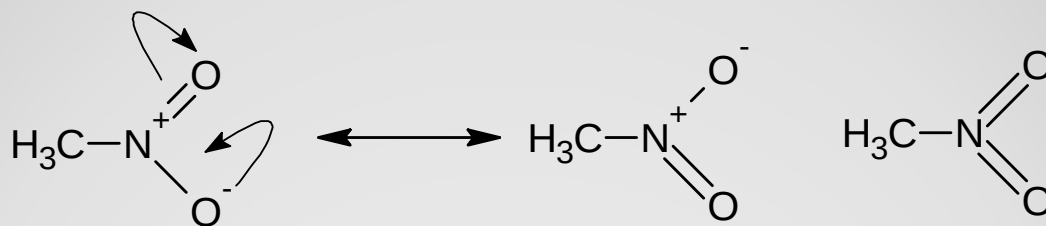
Aromaticidad y resonancia:



Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

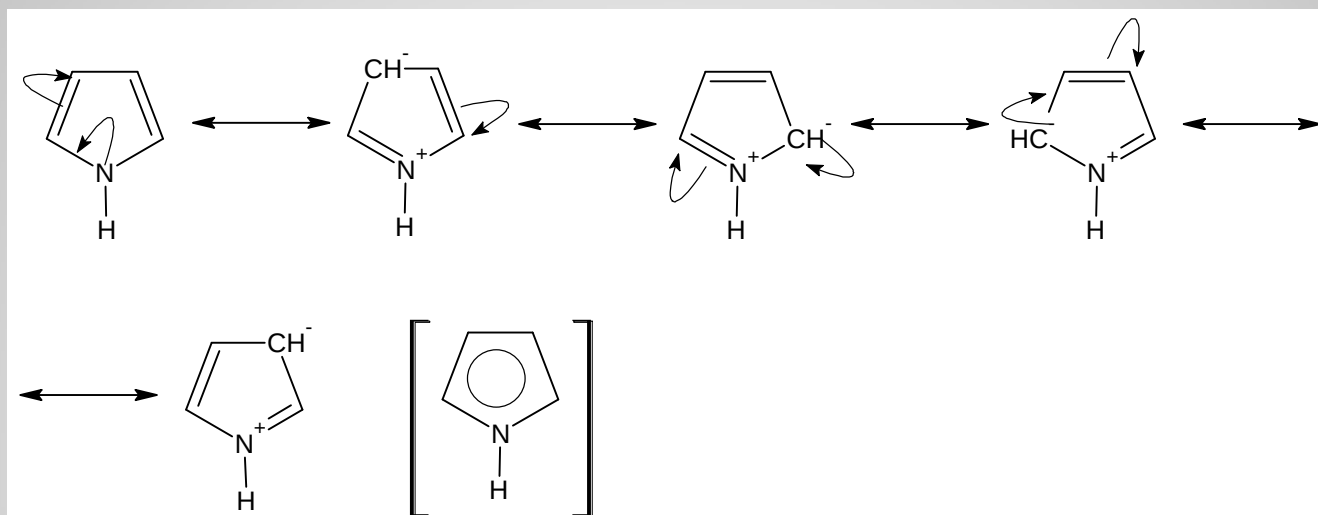
6. Los elementos del segundo período de la tabla periódica (C, N, O, F) no pueden expandir su capa de valencia, por lo que el número máximo de electrones en la capa externa será de ocho.



Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

7. Para proponer la deslocalización de electrones es necesario que los orbitales -entre los cuales va a existir recubrimiento- sea paralelos a *casi* paralelos pero nunca ortogonales, ya que para esta geometría no hay interacción.



Aromáticos

Aromaticidad y resonancia:

8. La energía resonancia es apreciable cuando las estructuras contribuyentes son equivalentes en contenido energético.

9. La energía de resonancia crece al aumentar el número de estructuras contribuyentes de contenido energético comparable.